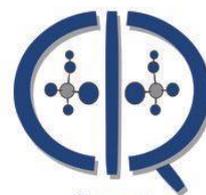


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



CENTRO DE  
INVESTIGACIONES QUÍMICAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“Estudio bibliométrico de la degradación fotocatalítica del azul de metileno en nanotubos de carbono sintetizados con un catalizador natural”**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**

PRESENTA:

DAHIANA MICHELLE OSORIO AGUILAR

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA LUISA GARCÍA BETANCOURT

CUERNAVACA, MORELOS

MAYO 2022

# Dedicatoria

Cada trabajo desafiante necesita esfuerzos propios y la guía de otros, especialmente aquellos que están muy cerca de nuestro corazón.

Mi esfuerzo lo dedico a mi mamá y mi papá, que siempre me impulsaron y animaron a emprender todas las aventuras, especialmente esta.

A mi familia cuyo cariño, amor, aliento y consejo me hicieron capaz de obtener éxito y honor.

# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) por haberme dado todas las herramientas como estudiante de la licenciatura para llevar a cabo este trabajo.

A mi asesora, la Dra. María Luisa García Betancourt por creer en mí y por guiarme a través de cada una de las etapas de este proyecto para alcanzar los resultados que buscaba.

A mi comité tutorial y a los profesores que a lo largo de mi experiencia como estudiante han sido una fuente de inspiración y motivación para seguir adelante y ser mejor cada día.

Por último, quiero agradecer a todos mis amigos y a mi familia, por apoyarme aun cuando mis ánimos decaían. En especial, quiero mencionar a mis padres, Ismael Baruch Osorio Peña y Rosa Elena Aguilar Valencia, y mi hermana, Jennifer Osorio Aguilar, que siempre estuvieron ahí para darme palabras de apoyo y un abrazo cuando lo necesité.

Muchas gracias a todos.

# Resumen

Actualmente, en la bibliografía existen reportes de investigación con diversos tipos de nanotubos de carbono, y remoción de diferentes colorantes, debido a que los colorantes residuales implican un problema ambiental, en donde se busca implementar la nanotecnología para remediar el gran problema que afecta a los seres vivos. En los últimos años se ha presentado un amplio crecimiento en dichos estudios que significativamente han contribuido a generar conocimiento e información. En este sentido, existe una tendencia en los datos sobre los nanotubos de carbono aplicados en la remoción de colorantes que nos indica la funcionalidad de la nanotecnología aplicada en la remediación ambiental. En este trabajo presentamos un estudio bibliométrico sobre los colorantes, los cuales tienen un impacto ambiental importante en la actualidad, combinado el uso de nanotecnología y nanomateriales, en específico los nanotubos de carbono para la remoción y fotodegradación de estos contaminantes en cuerpos de agua.

## Tabla de contenido

Índice de Tablas.....	IX
Índice de Figuras .....	XII
Abreviaturas y siglas.....	XVII
1. Introducción .....	19
2. Antecedentes .....	22
2.1. Percepción del color y la química de los colorantes .....	22
2.2. Química del azul de metileno .....	25
2.3. Impacto ambiental de las tintas y los colorantes en aguas residuales .....	27
2.4. Métodos de remoción de colorantes .....	28
a) Tratamientos físicos .....	28
b) Tratamientos químicos.....	30
c) Tratamientos biológicos .....	32
d) Tratamientos combinados.....	32
2.5. Adsorción .....	33
2.6. Desorción .....	35
2.7. Tipos de adsorbentes .....	35
2.8. Cinética e isothermas de adsorción.....	37
Modelo de isoterma de Langmuir. ....	38
Modelo de isoterma de Freundlich. ....	39
Modelo de isoterma de Flory – Huggings.....	39
Modelo de isoterma de BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	41

Isoterma IV .....	42
Isoterma V .....	42
2.9.    Materiales nanoestructurados .....	43
Clasificación de los nanomateriales.....	43
Síntesis de nanomateriales.....	45
2.10.   Nanotubos de carbono .....	47
Métodos de síntesis .....	49
Uso de catalizadores naturales.....	52
2.11.   Fotocatálisis para la degradación de contaminantes.....	53
2.12   Estudio bibliométrico .....	55
3.    Planteamiento del problema.....	57
3.1.    Justificación .....	57
3.2.    Hipótesis.....	57
3.3.    Objetivos .....	57
3.3.1.    Objetivo general .....	57
3.3.2.    Objetivos particulares.....	58
4.    Metodología.....	59
4.1.    Diseño del método .....	59
4.2.    Estrategia de búsqueda .....	60
4.3.    Extracción de datos .....	60
4.4.    Análisis de datos .....	60
5.    Resultados del estudio bibliométrico .....	62

5.1.	Búsqueda: (carbon nanotubes OR CNT) AND (methylene blue) .....	62
	Características de las publicaciones .....	62
	Información del autor correspondiente .....	63
	Relación entre los artículos .....	64
	Análisis de palabras sobresalientes .....	65
5.2.	Búsqueda: "carbon nanotubes or CNT" and "photocatalysis" .....	67
	Información del autor correspondiente .....	68
	Relación entre los artículos .....	68
	Análisis de palabras sobresalientes .....	69
5.3.	Análisis de los datos obtenidos .....	71
5.4.	Aplicaciones actuales.....	73
	a) Estudio comparativo de la adsorción de colorante azul de metileno en nanotubos de carbón activado, óxido de grafeno y carbono .....	75
	b) Cinética y mecanismo de eliminación del azul de metileno por adsorción en varios carbonos: un estudio comparativo.....	80
	c) Comportamiento de adsorción del azul de metileno en nanotubos de carbono .....	88
	d) Interacción dependiente de la estructura entre los colorantes orgánicos y los nanotubos de carbono .....	94
	e) Vía de degradación fotocatalítica del azul de metileno en agua .....	98
6.	Discusión de resultados.....	104
6.1.	Adsorción de tintes orgánicos sobre nanotubos de carbono .....	104
6.2.	Degradación de los colorantes orgánicos .....	105
6.3.	Uso de nanotubos de carbono .....	106

6.4. Regeneración y vida útil de los nanotubos de carbono .....	107
7. Propuesta de solución original .....	108
Conclusiones .....	110
Bibliografía .....	111
Reconocimientos.....	130

# Índice de Tablas

Tabla 1. Relación entre la longitud de onda (nm) absorbida y el color observado (tomada y modificada de referencia 15). .....	23
Tabla 2. Ejemplos de colorantes y sus estructuras (tomado y modificado de la referencia 16). .....	24
Tabla 3. Propiedades del azul de metileno a temperatura ambiente (tomado de la referencia 17). .....	25
Tabla 4. Toxicidad relativa a la dosis del azul de metileno (tomado de la referencia 18). .....	26
Tabla 5. Tipos básicos de materiales adsorbentes utilizados en la industria (tomado de la referencia 35). .....	36
Tabla 6. Lista de los modelos de isothermas de adsorción y sus expresiones matemáticas, donde $q_e$ = cantidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g), $Q_0$ = capacidad máxima de cobertura monocapa (mg/g), $b$ = Constante isotérmica de Langmuir ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ), $C_e$ = concentración de equilibrio (mg/L), $K_{FH}$ = Constante isotérmica de Freundlich (mg/g), $n$ = intensidad de adsorción, $K_{FH}$ = Constante de equilibrio Flory–Huggins (L/g), $n_{FH}$ = exponente del modelo Flory–Huggins, $\theta$ = grado de cobertura superficial, $q_s$ = capacidad teórica de saturación isotérmica (mg/g), $C_{BET}$ = Isotherma de adsorción BET relacionada con la energía de interacción superficial (L/mg), $C_s$ = concentración de saturación monocapa de adsorbato (mg/L). .....	40
Tabla 7. Clasificación de los nanomateriales por su naturaleza química (tomada de la referencia 49). .....	43
Tabla 8. Clasificación de los nanomateriales. ....	44

Tabla 9. Resumen de los métodos de síntesis más relevantes (tomada de la referencia 52).....	46
Tabla 10. Resumen de aplicaciones a analizar. ....	74
Tabla 11. Descripción y caracterización de los materiales de carbono. Tomada y modificada de la referencia [63].....	76
Tabla 12. Parámetros de los modelos de isoterma de adsorción de Freundlich y Langmuir para MB adsorbido por los adsorbentes CA, GO y CNTs. Tomada y modificada de la referencia [63]. ....	78
Tabla 13. Condiciones experimentales para los experimentos de adsorción. <sup>a</sup> = C <sub>i</sub> óptimo se refiere a la concentración inicial de colorante a la que se notó la eliminación máxima de MB. Tomada y modificada de la referencia [64].....	82
Tabla 14. Efecto de la concentración inicial del MB. Los experimentos se llevaron a cabo a 30° C, con un pH inicial de 7.2, con dosis de: CAC=2 g/l, IPACs = 10 g/l, tamaño de partícula: 90 μm, tiempo de contacto: 2-120 minutos y velocidad de 200 rpm. Tomada y modificada de la referencia [64]. ....	84
Tabla 15. Parámetros de los estudios de de adsorción de Freundlich y Langmuir, con un pH inicial = 7.4, concentración de CAC = 2g/L, el resto de los CA = 10g/L y del Mb = 200 mg/L. Tomada y modificada de la referencia [64].	85
Tabla 16. Descripción de las características esenciales del proceso de adsorción a partir del factor de separación R <sub>L</sub> (tomada y modificada de la referencia 90).....	86
Tabla 17. parámetros de isoterma de adsorción de azul de metileno en CNTs a diferentes temperaturas. Tomada y modificada de la referencia [65]. ....	91

Tabla 18. Capacidades de adsorción previamente informadas de varios adsorbentes para el azul de metileno (tomada y modificada de la referencia 85). .....	92
Tabla 19. Cantidad adsorbida de los tintes en los MWCNTs en agua (arriba) y etanol (abajo). .....	96

# Índice de Figuras

Figura 1. Relación entre un análisis bibliométrico el cual, como disciplina instrumental de la bibliotecología, consiste en la aplicación de las matemáticas y los métodos estadísticos para analizar el curso de la nanotecnología, así como a su comportamiento <sup>10</sup> . .....	21
Figura 2. Estructura del azul de metileno (tomada de la referencia 6). .....	25
Figura 3. Representación de los componentes en un proceso de adsorción (tomada y modificada de la referencia 23). .....	28
Figura 4. Representación de una membrana permselectiva (tomada y modificada de la referencia 24). .....	29
Figura 5. Aspecto de las esferas de resinas de intercambio iónico, respecto a sus tamaños. a) Esferas con tamaños de distribución Gaussiana, b) Esferas de tamaño uniforme (tomada y modificada de la referencia 26). .....	30
Figura 6. Esquema del proceso de Fenton (tomada de la referencia 29). .....	31
Figura 7. Proceso de fotocatalisis (tomada de la referencia 32). .....	32
Figura 8. Representación del proceso de adsorción y sus componentes: adsorbente y adsorbato (tomada de la referencia 36). .....	33
Figura 9. Diferencia entre la adsorción, la absorción, y la sorción. ....	35
Figura 10.a) Poros de adsorción de carbón activado (tomada de <a href="http://www.desotec.com">www.desotec.com</a> ). b) Tipos de poros formados en el carbon activado (tomada de la referencia 39). .....	36
Figura 11. Isoterma de Langmuir (tomada de referencia 40). .....	39
Figura 12. Isoterma de Flory-Huggings (tomada de referencia 40). .....	40
Figura 13. Isoterma de BET (tomada de la referencia 40). .....	41

Figura 14. Tipos de isothermas: a) Isotherma I, b) Isotherma tipo, c) Isotherma tipo III, d) Isotherma tipo, e) Isotherma tipo V.....	42
Figura 15. Representación gráfica de los métodos de síntesis de nanomateriales (tomada de la referencia 50). .....	45
Figura 16. Estructura de nanotubos de carbono a) de pared sencilla (SWCNTs), b) ) de pared múltiple (MWCNTs), tomada de la referencia 59.....	47
Figura 17. Principales métodos de síntesis de CNT (tomada y modificada de la referencia 60).....	49
Figura 18. Diagrama del método de síntesis de nanotubos de carbono por descarga de arco voltaico (tomada de la referencia 61). .....	50
Figura 19. Esquema del equipo de ablación láser para la producción de CNT (tomada de la referencia 62). .....	51
Figura 20. Esquema básico del método de CVD (tomada de la referencia 63).51	
Figura 21. Proceso de fotocatalisis (tomada de la referencia 68). .....	53
Figura 22. Número de publicaciones de los temas "Fotocatalisis" y "Fotocatalisis y luz visible" en PubMed.....	55
Figura 23. Resultados por año obtenidos en PubMed a partir de la búsqueda "Carbon nanotubes" y "Methylene blue" relacionados con la adsorción y degradación del colorante. ....	62
Figura 24. Producción científica por país de la búsqueda "carbon nanotubes" y "methylene blue". .....	63
Figura 25. Revistas principales encontradas en la búsqueda "Carbon nanotubes" y "Methylene blue". .....	63
Figura 26. Ley de Lotka aplicada a la búsqueda: "carbon nanotubes" and "methylene blue". .....	64

Figura 27. Gráfico obtenido con Connected Papers de la búsqueda de artículos en común de “carbon nanotubes” y “methylene blue”.....	65
Figura 28. Nube de palabras originada de la búsqueda "carbon nanotubes" and "methylene blue" a través de rstudio y biblioshiny. ....	66
Figura 29. Palabras más relevantes en los 180 artículos de la primera búsqueda a través de rstudio y biblioshiny. ....	66
Figura 30. Resultados por año a partir de la búsqueda de "carbon nanotubes" y "photocatalysis" en PubMed.....	67
Figura 31. Producción científica por país de la búsqueda de "carbon nanotubes" y "photocatalysis".....	68
Figura 32. Ley de Lotka aplicada a la búsqueda “carbon nanotubes” y “photocatalysis”.....	68
Figura 33. Gráfico generado con la herramienta connected papers para "carbon nanotubes" y "photocatalysis", mostrando la relación entre los artículos seleccionados. ....	69
Figura 34. Nube de palabras obtenidas en la búsqueda "carbon nanotubes" y "photocatalysis".....	70
Figura 35. Palabras más relevantes relacionadas a la búsqueda "carbon nanotubes" y "photocatalysis". ....	70
Figura 36. Resultados por año de las búsquedas "water remediation" (en azul) y "environmental remediation" (en gris). En ambos casos vemos un aumento para el año 2021. ....	71
Figura 37. Imagen SEM of CA(a), imágenes TEM de GO (b) y CNTs (c). Tomada y modificada de la referencia [63].....	76

Figura 38. a) Efecto del pH sobre la adsorción del MB en AC, GO y CNTs: tiempo de equilibrio= 5h, dosis=0.5g/l, temperatura=25°C. b) Isotermas de adsorción del azul de metileno en los tres materiales: et=5h, dosis=0.5 g/l, pH=6.0, temperatura = 25°C. c) Efecto del tiempo de contacto en la adsorción del MB. Tomada de la referencia [63].	79
Figura 39. Isotermas de adsorción: a) de Freundlich, b) de Langmuir. Tomada y modificada de la referencia [64].	85
Figura 40. Isotermas de adsorción de MB en NTCs en dependencia a la temperatura. Tomada de la referencia [65].	89
Figura 41. Isotermas de a) Langmuir y b) Freundlich para la adsorción de MB en CNTs a diferentes temperaturas. Tomada de la referencia [65].	91
Figura 42. Análisis cinético del efecto de la temperatura con MB = 20 mg/l, CNTs = 15 mg y pH 7.0 (tomada de la referencia 85).	93
Figura 43. Nombres y estructuras de las moléculas de colorantes estudiados como adsorbatos: naranja acridina (AO); alizarion rojo (AR); antraceno (AN); rodamina B (RB); diyodofluoresceína (DIF); azul de bromotimol (BTB); xilenol naranja (XO); Naranja G (OG) y 1-(2-pyridylazi)-2-naphtol (PAN). Tomadas de la referencia [ 66].	94
Figura 44 Imágenes TEM de los MWNTs estudiados: a) antes de ser modificados, b) modificados por DIF y c) modificados por AR. Tomadas de la referencia [ 66].	96
Figura 45. Cinética de adsorción del azul de metileno sobre TiO <sub>2</sub> en la obscuridad. Tomada de la referencia [67].	99
Figura 46. Transformación lineal de Langmuir de la curva presentada en la figura 45. Tomada de la referencia [67].	100

Figura 47. Variaciones en la adsorción del MB por TiO <sub>2</sub> en la oscuridad a diferentes valores de pH. Tomada de la referencia [67]. .....	101
Figura 48. Desaparición del MB por irradiación fotoquímica y por fotocatalisis en presencia de TiO <sub>2</sub> bajo radiación UV a $\lambda = 290$ nm y $\lambda = 340$ nm. Tomada de la referencia [67]. .....	102
Figura 49. Mecanismo de degradación de MB propuesto. Tomada de la referencia [67]. .....	103

## Abreviaturas y siglas

CA	Carbón Activado
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNTs	Nanotubos de Carbono*
COT	Carbono Orgánico Total
CVD	Deposición Química de Vapor*
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
GC/MS	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
GO	Óxido de Grafeno*
IPACs	Carbones activados preparados localmente, por sus siglas en inglés (Indigenously Prepared Activated Carbons)
LC/MS	Cromatografía de Líquidos con Espectrómetro de Masas
MB	Azul de Metileno*
MWCNTs	Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple*
PAO	Proceso Avanzado de Oxidación
PTF	Fósforo Total*
PVD	Deposición Física de Vapor*
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido*
SWCNTs	Nanotubos de Carbono de Pared Simple*
TDS	Sólidos Disueltos Totales*
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titanio

TN                    Nitrógeno Total

\*Por sus siglas en inglés

# 1.Introducción

Actualmente, la contaminación del agua se ha convertido en un grave problema ambiental, específicamente la contaminación causada por tintas orgánicas, ya que estas son de gran uso en varias industrias como la textil<sup>1</sup>, donde se busca que las tintas utilizadas sean altamente resistentes por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales.

Existen varias técnicas de remoción de tintas, entre ellas, la adsorción, la cual se basa en la retención física de las moléculas de colorante en la superficie del adsorbente que se utilice. La eficacia del proceso de adsorción está influenciada por una gran variedad de parámetros, entre ellos la interacción entre el colorante y el adsorbente, la superficie específica de este, el tamaño de la molécula de colorante, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto<sup>2</sup>.

Uno de los elementos más utilizados para la adsorción ha sido el carbono, debido a sus reconocidas propiedades: área superficial muy grande, microporosidad elevada y de bajo costo, entre otras. A partir de este elemento, podemos sintetizar materiales que nos permitan mantener o incluso mejorar estas características y darles una aplicación<sup>3</sup>.

Entre los alótropos del carbono se encuentra el grafito, diamante, fullereno, grafeno, nanotubos de carbono y buckybolos. Estos materiales son usados como adsorbentes<sup>3</sup>. Además de que son usados en fotocatalisis, la cual consiste en la destrucción de los contaminantes mediante la absorción de luz y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos, generando productos finales menos tóxicos que el contaminante inicial<sup>4</sup>.

En los últimos años se han llevado a cabo múltiples investigaciones sobre la síntesis de nanotubos de carbono con diversos catalizadores, incluyendo los catalizadores naturales como la limonita<sup>5</sup>, y sus aplicaciones en la remoción de contaminantes. Entre estos contaminantes los colorantes son investigados debido a que su presencia en el agua en cantidades mínimas es indeseable ya

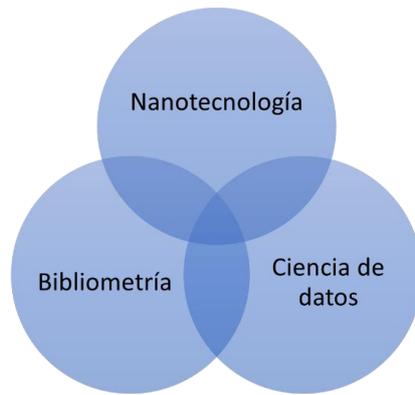
que la mayoría de ellos son tóxicos, mutágenos y cancerígenos. Los colorantes también evitan la penetración de la luz y, por lo tanto, reducen las actividades fotosintéticas en los cuerpos de agua y perturban el equilibrio acuático. Por lo tanto, la eliminación de colorantes de las aguas residuales antes de la descarga es una tarea desafiante.

El azul de metileno, usado como referencia para este análisis, es un colorante orgánico que presenta color azul y es utilizado generalmente en como antiséptico y para tratar enfermedades tales como la malaria y las infecciones del tracto urinario<sup>6</sup>.

Además, vemos que el azul de metileno afecta negativamente a los seres humanos y animales, ya que presenta una neurotoxicidad<sup>7</sup> de grado 3-4 provocando afecciones como irritación de la boca, garganta, esófago y estómago con síntomas de náuseas, malestar abdominal, vómitos y diarrea. El contacto con la piel puede causar irritación mecánica que resulta en enrojecimiento y picazón. Por lo tanto, es de gran importancia la remoción de este tinte del agua<sup>8</sup>.

Se ha demostrado que después de la adsorción de colorantes se tienen problemas debido a que se almacena el material que contiene a estos contaminantes, el proceso de fotocatalisis propuesto es una de las maneras para remediar esta complicación pues nos permite degradar los contaminates. En este sentido, se han estudiado diversos tipos de nanomateriales, como los nanotubos de carbono y diferentes colorantes utilizando degradación fotocatalítica<sup>9</sup>.

En este trabajo se busca examinar el estado actual y futuro del campo de investigación de los nanotubos de carbono, de su síntesis, y de su aplicación en la foto-degradación de colorantes a través de la bibliometría<sup>10</sup>, Figura 1, la cual es una subdisciplina de la cienciometría y proporciona información sobre los resultados del proceso investigador, su volumen, evolución, visibilidad y estructura.



*Figura 1. Relación entre un análisis bibliométrico el cual, como disciplina instrumental de la bibliotecología, consiste en la aplicación de las matemáticas y los métodos estadísticos para analizar el cursor de la nanotecnología, así como a su comportamiento<sup>10</sup>.*

Los datos obtenidos nos permiten valorar la actividad científica, y el impacto tanto de la investigación como de las fuentes. Ésta pretende cuantificar la actividad científica por medio de la aplicación de tratamientos cuantitativos a las propiedades del discurso escrito y los comportamientos típicos de éste.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Percepción del color y la química de los colorantes

Un colorante se define como una sustancia orgánica o inorgánica coloreada que confiere o cede su color a otras sustancias o tejidos, estas moléculas poseen color porque absorben la luz en el espectro visible (400-700 nm), tienen al menos un grupo cromóforo y un sistema conjugado, es decir, una estructura con enlaces dobles y simples de manera alternada, además exhiben resonancia de electrones. Cuando alguna de estas características falta en la estructura molecular, el color no se presenta<sup>11</sup>.

Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras que una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco. En la Tabla 1 podemos ver la relación entre la longitud de onda de la luz absorbida, la zona del espectro visible y el color que es percibido<sup>11</sup>.

La absorción de radiación se debe a que los electrones de las moléculas pasan a un estado electrónico superior por la acción de un "quanto" de radiación. En moléculas con varios dobles enlaces conjugados las diferencias entre niveles de energía se acortan, y la energía correspondiente a la luz visible es suficiente para promover transiciones electrónicas permitidas entre orbitales<sup>12</sup>. Cuanto mayor es el número de dobles enlaces conjugados, mayor es la longitud de onda de la luz absorbida, y mayor la intensidad de la banda de absorción.

En la Tabla 2 podemos ver como el color de las sustancias depende de la cantidad de enlaces conjugados con los que cuenta. A medida que aumenta la extensión del sistema conjugado el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes<sup>13</sup>:

- El grupo cromóforo, del griego portador de color, es un grupo funcional con bastantes electrones en orbitales n y/o  $\pi$  que dan origen al color que observamos.

Los cromóforos normalmente están formados por dobles y triples enlaces Carbono-Carbono (-C=C-): como el grupo carbonilo, grupo tiocarbonilo, grupo etileno (-C=C-), grupo imino (C=N), grupo nitro, grupo nitroso (-N=O), grupo azo (-N=N-), grupo diazo (N=N), grupo azoxi (N=NO), grupo azometino, grupo disulfuro (-S=S-), y los anillos aromáticos como la paraquinona y la ortoquinona<sup>14</sup>.

Los grupos cromóforos presentan electrones resonando a cierta frecuencia, que captan o irradian luz continuamente. Una vez unidos a un anillo bencénico, naftaleno o antraceno, refuerzan la captación de la radiación.

$\lambda$ de la luz absorbida (nm)	Zona del espectro visible	Color observado	
400 - 430	Violeta	Amarillo	
430 - 470	Azul	Naranja	
470 - 500	Azul/Verde	Rojo	
500 - 520	Verde	Púrpura	
520 - 540	Verde/amarillo	Violeta	
540 - 590	Amarillo	Azul violáceo	
590 - 610	Naranja	Azul	
610 - 700	Rojo	Verde	

Tabla 1. Relación entre la longitud de onda (nm) absorbida y el color observado (tomada y modificada de referencia 15).

- Además de los cromóforos, la mayoría de los tintes también contienen grupos conocidos como auxocromos, ayudantes del color. Si bien estos no son responsables del color, su presencia puede cambiar el color o tono de un colorante y se utilizan con mayor frecuencia para influir en la solubilidad de la tinta<sup>6</sup>.

Con respecto a su solubilidad, los colorantes orgánicos se dividen en dos clases:

- Las tintas se definen como compuestos generalmente coloreados que, durante los procesos de disolución, aplicación o fijación, pierde su estructura cristalina y se modifica la composición química original de su molécula, además de que son solubles en agua y/o solventes orgánicos<sup>15</sup>.

- Un pigmento puede ser definido como un material prácticamente insoluble en el medio o vehículo en el que se incorpora y que no sufre modificaciones en su estructura o composición química; tan solo confiere su color<sup>15</sup>.

Otra clasificación muy útil, se basa en el grado de acidez del compuesto, ya sea en estado sólido o en solución:

- Colorantes ácidos
- Colorantes básicos, que generalmente tienen grupos amino; en esta categoría entran también los colorantes neutros.

En la tabla 2, vemos algunos de los colorantes más utilizados en la industria y en ciencias biológicas.

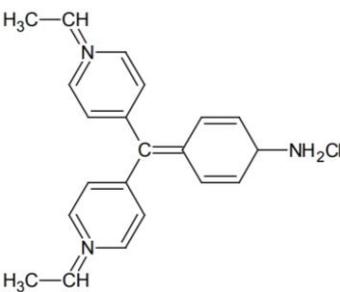
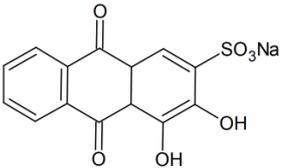
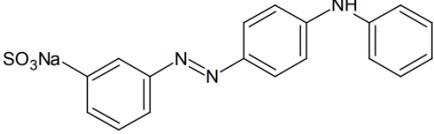
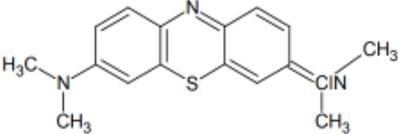
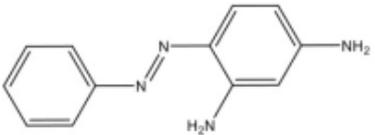
Nombre	Color	Estructura	Clasificación
Aldehído fucsina	Púrpura		Colorante básico
Alizarina roja S	Carmín/rojo		Colorante ácido
Amarillo de metanilo	Amarillo		Colorante ácido
Azul de metileno	Azul		Colorante básico
Crisoidina	Café		Colorante básico

Tabla 2. Ejemplos de colorantes y sus estructuras (tomado y modificado de la referencia 16).

## 2.2. Química del azul de metileno

El azul de metileno (MB), también llamado cloruro de metiltionina, es un colorante orgánico aromático y básico, con fórmula molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , en la Figura 2 se presenta su estructura y en la Tabla 3 podemos ver sus propiedades. Este colorante también se puede clasificar como un colorante directo<sup>15</sup> pues se aplica por inmersión directa de la muestra en la solución colorante, la cual satura el grupo orgánico o material por el que tienen mayor afinidad, permitiendo la observación de colores visibles en la muestra, y además es un colorante de tiacina.

El azul de metileno muestra un color azul profundo en estado oxidado mientras que es incoloro en su forma reducida. Esta forma reducida es llamada azul de leucometileno<sup>6</sup>.



Figura 2. Estructura del azul de metileno (tomada de la referencia 6).

El azul de metileno y el azul de leucometileno existen como un par redox en equilibrio y juntos forman un sistema reversible de oxidación y reducción.

Este colorante se sintetizó originalmente en 1876 como un tinte a base de anilina para la industria textil y su potencial para ser usado como tinción en microscopía lo llevó a ser el primer compuesto de este tipo que se administró a humanos, y se demostró que era efectivo en el tratamiento de la malaria. El azul de metileno también fue el primer compuesto sintético usado como antiséptico en la terapia clínica, y el primer colorante antiséptico que se usó terapéuticamente<sup>16</sup>.

<b>Fórmula</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>Peso molecular</b>	319.859 uma
<b>Solubilidad promedio</b>	Agua entre 3.5 y 9.5 % y alcohol, entre 1.48 y 63 % y glicol 10 %
<b>Absorbancia</b>	Si es puro, 663-667 nm

Tabla 3. Propiedades del azul de metileno a temperatura ambiente (tomado de la referencia 17).

Esta sustancia tiene forma de cristales o se presenta como un polvo cristalino y presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire. Sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul intenso. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcoholes.

El MB es tóxico y en la Tabla 4 se presenta su toxicidad relativa a la dosis. Si se ingieren grandes cantidades, produce efectos nocivos como gastritis, dolor de cabeza intenso, micción dolorosa y síndromes similares a la metahemoglobinemia, sudoración profusa, confusión mental y toxicidad respiratoria<sup>17</sup>.

<b>Animales estudiados</b>	<b>Dosis tóxicas (mg/kg)</b>	<b>Manifestación/síntomas</b>
Ratas	5-50	Apoptosis neuronal, reducción en la concentración alveolar mínima, hipotensión y reducción en la resistencia vascular sistémica y en el flujo sanguíneo renal y pulmonar.
	1250	
Ratones	3500	
Borregos	40	
Perros	10-20	
<b>Estudios en humanos</b>	<b>Dosis tóxicas (mg/kg)</b>	<b>Manifestaciones toxicas</b>
	2-4	Anemia hemolítica, descamación de la piel en niños, dolor en el pecho.
	7	
	7.5	Nausea, vomito, dolor abdominal, fiebre, confusión.
	20	
	80	

*Tabla 4. Toxicidad relativa a la dosis del azul de metileno (tomado de la referencia 18).*

### **2.3. Impacto ambiental de las tintas y los colorantes en aguas residuales**

Los colorantes causan efectos nocivos en el medio ambiente, incluso en bajas concentraciones. Además, existen otros compuestos altamente tóxicos en el vertido de aguas residuales coloreadas que aumentan los problemas medioambientales<sup>1</sup>. La industria textil es la segunda industria más contaminante del medio ambiente y es también responsable del 20% de las aguas residuales globales<sup>1</sup>.

Las aguas residuales coloreadas provenientes de la industria textil, que pueden contener colorantes que no siempre son detectables a simple vista (<1 ppm), presentan niveles altos de DBO y DQO<sup>18</sup>, los cuales son vitales para la existencia de la mayoría de los organismos acuáticos y es un indicador importante de la calidad del agua; las variaciones de este parámetro pueden tener como consecuencia un aumento en la cantidad de algas presentes que lleva inclusive a la sofocación y muerte de peces y otros organismos acuáticos. Estos colorantes actúan como agentes tóxicos, mutagénicos y cancerígenos, además de que persisten como contaminantes e interfieren en la cadena alimenticia<sup>19</sup>.

El color asociado con los colorantes en textiles causa contaminación estética y daño a los cuerpos de agua<sup>18</sup> ya que previene la penetración de la luz a través del agua, lo que tiene como consecuencia la disminución de la tasa fotosintética y afectar toda la biota acuática.

En estas aguas residuales provenientes de la industria textil también nos encontramos con un aumento en los valores de parámetros fisicoquímicos y biológicos como los sólidos disueltos totales (TDS), el nitrógeno total (TN), fósforo total (PTF) y compuestos orgánicos no biodegradables<sup>20</sup>.

## 2.4. Métodos de remoción de colorantes

Al analizar la química de los colorantes, se pueden definir cuatro tipos de tecnologías para su remoción, las cuales se agrupan dentro de las categorías de tratamiento físicas, químicas, biológicas y combinadas<sup>21</sup>.

### a) Tratamientos físicos

Entre los principales métodos para el tratamiento físico de agua contaminada por la presencia de colorantes se encuentran los procesos de adsorción, los sistemas de filtración y las resinas de intercambio iónico como las más importantes.

#### Procesos de adsorción

Los métodos por adsorción se basan en las interacciones electrostáticas entre los materiales adsorbentes y los tintes, en la Figura 3 vemos los componentes de estos procesos.

El proceso de adsorción es afectado por las condiciones del medio (pH y temperatura), las características moleculares de los colorantes (grupos funcionales constitutivos) y el tiempo de contacto, entre otras<sup>22</sup>.

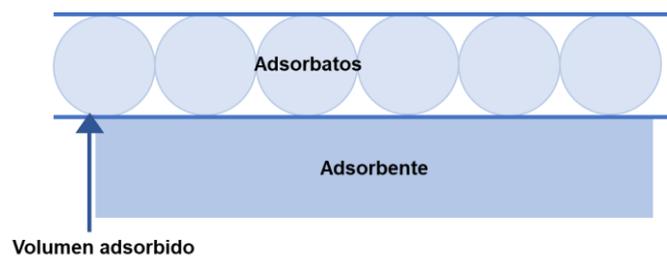


Figura 3. Representación de los componentes en un proceso de adsorción (tomada y modificada de la referencia 23).

#### Sistemas de filtración

En el caso de los sistemas de filtración tenemos a las membranas, las cuales se pueden definir como una película delgada que separa dos fases, el permeado y el retenido, y que actúa como una barrera selectiva al transporte de materia. Esta definición incluye las membranas permselectivas, Figura 4, e implica que existe una diferencia de potencial químico entre las dos fases, siendo fundamental el comportamiento de la membrana como material funcional en el proceso de separación de materiales<sup>23</sup>.

Hay cuatro clases de membranas<sup>24</sup> principalmente y son definidas en función del tamaño de las sustancias que separan del líquido de entrada:

- Las membranas de ósmosis inversa utilizan los poros más pequeños posibles en separación de líquidos, la única sustancia capaz de atravesar esta membrana es el agua.
- Las membranas de nanofiltración permiten el paso de iones pequeños y bloquea iones más grandes, en esta segunda categoría se encuentran la mayoría de los contaminantes orgánicos.

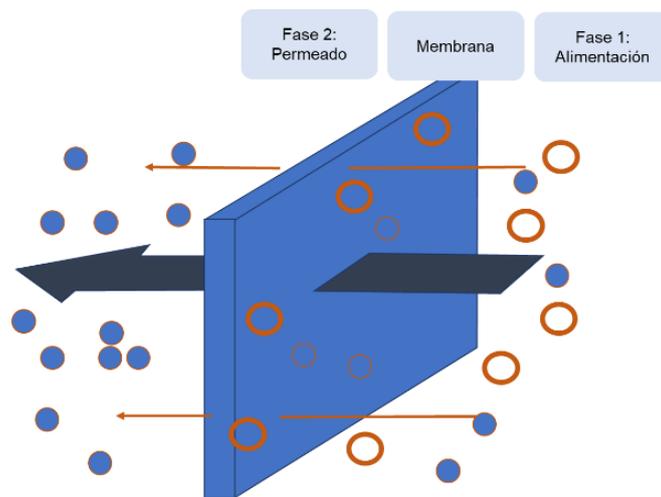


Figura 4. Representación de una membrana permselectiva (tomada y modificada de la referencia 24).

- En las membranas de ultrafiltración se usan membranas con poros más grandes y una presión relativamente baja.
- Las membranas de microfiltración a las únicas sustancias a las que no les permiten el paso son sólidos en suspensión y bacterias.

### Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos<sup>25</sup>, normalmente esferas de 0.5-1 mm de diámetro. En la Figura 5 se presentan las dos posibles distribuciones de estas esferas, destinadas al tratamiento de aguas residuales industriales. Están formadas por una matriz polimérica a la que se le han unido una gran cantidad de radicales polares, ácidos o bases. Cuando el agua pasa a través de la resina, ésta toma iones del agua (sodio, cloruro, calcio, magnesio,

etc.) y cede una cantidad equivalente en cuanto a carga de protones o de iones hidroxilo<sup>23</sup>.

La inclusión del intercambio iónico permite la eliminación (y eventual recuperación) de componentes iónicos disueltos en un efluente. Además de aniones inorgánicos y cationes metálicos, también son susceptibles de ser eliminadas mediante intercambio iónico las formas ionizadas de numerosas moléculas orgánicas, entre las que se encuentran los colorantes solubles en agua, resistentes a los tratamientos de depuración convencionales y responsables del color que presentan los efluentes de los procesos de tinción en los que se emplean.

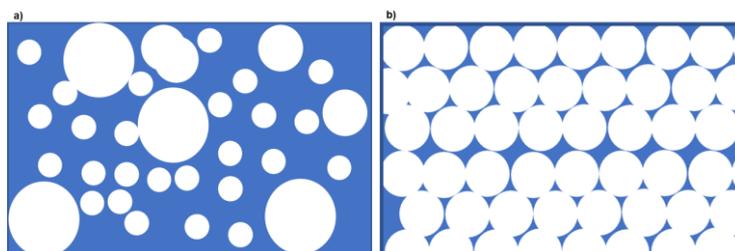


Figura 5. Aspecto de las esferas de resinas de intercambio iónico, respecto a sus tamaños. a) Esferas con tamaños de distribución Gaussiana, b) Esferas de tamaño uniforme (tomada y modificada de la referencia 26).

## b) Tratamientos químicos

En esta categoría existen porcentajes muy altos de remoción, por ejemplo, la fotocatalisis y el tratamiento Fenton/UV, presentan porcentajes de remoción de color cercanos al 100%<sup>26</sup>. En el grupo de procesos químicos se presentan algunas técnicas de oxidación química como:

### Procesos de ozonización

La ozonización, es un proceso de oxidación avanzada que lleva a la degradación de contaminantes orgánicos y desodorización de los efluentes, debido al alto poder oxidante del ozono (2.07 V) presente en las reacciones directas e indirectas por medio del radical hidroxilo (2.8 V)<sup>27</sup>.

### Proceso de Fenton

En el proceso Fenton, ilustrado en la Figura 6, se oxida el colorante con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton), en

condiciones ácidas<sup>28</sup>. El agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo, el cual es muy reactivo; se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. Los radicales hidroxilo oxidan el tinte, y el compuesto formado, precipita con el ion férrico y compuestos orgánicos. Las ventajas de esta alternativa son varias: se consiguen altas velocidades de decoloración si las concentraciones de los reactivos implicados son elevadas, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. Sin embargo, sus principales desventajas son los costes asociados al tratamiento de lodos (se genera una gran cantidad de lodos poco densos y, por consiguiente, difíciles de decantar) y a los costes de los reactivos (se requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>29</sup>.

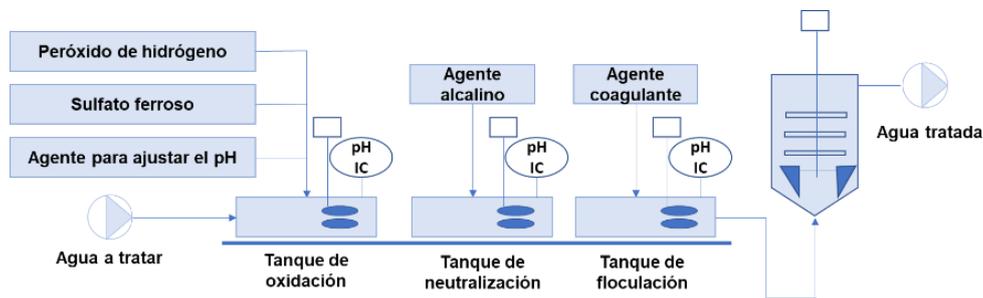


Figura 6. Esquema del proceso de Fenton (tomada de la referencia 29).

## Ultrasonido

El ultrasonido se define como cualquier frecuencia mayor al límite superior de audición del ser humano, por encima de los 16 kHz aproximadamente, y es un Proceso Avanzado de Oxidación (PAO) que tiene como ventaja el uso de temperaturas y presiones ambientales, sin la adición de agentes químicos oxidantes al medio. Este proceso genera radicales HO• a través de la cavitación acústica<sup>30</sup>.

## Fotocatálisis (ultravioleta)

Esta técnica, descrita en la Figura 7, se basa en el uso de radiación ultravioleta para foto-excitar un catalizador semiconductor y generar energía química a partir de energía solar en la superficie de éste. Durante este proceso se llevan a cabo reacciones de oxidación y de reducción<sup>31</sup>.

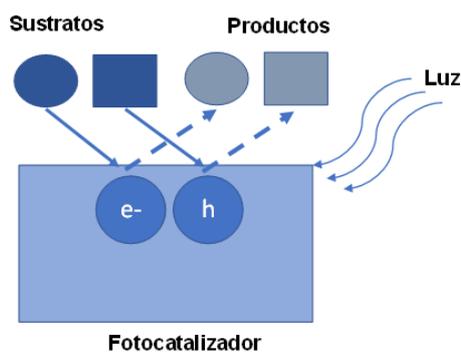


Figura 7. Proceso de fotocatalisis (tomada de la referencia 32).

## Procesos de coagulación-floculación

El proceso de coagulación consiste en añadir al agua o agua residual determinados aditivos químicos con el objetivo de neutralizar cargas y formar una masa gelatinosa que une las partículas del contaminante. En la floculación se agita esta masa generada para así formar masas más grandes que posteriormente pueden ser filtradas con una mayor facilidad<sup>32</sup>.

### c) Tratamientos biológicos

Los métodos biológicos se basan principalmente en la aplicación de microorganismos en la degradación de los tintes, estos son procesos relativamente económicos y pueden permitir la degradación parcial o total de los componentes iniciales. Aunque mediante el proceso convencional de lodos activos, aerobio, no se degrada el colorante y el bajo rendimiento de eliminación se atribuye a la adsorción sobre los lodos. Mediante procesos anaerobios se consiguen elevados rendimientos de eliminación para una gran variedad de colorantes, aunque la cinética del proceso es lenta<sup>33</sup>.

### d) Tratamientos combinados

Al llevar a cabo una combinación entre estas técnicas físicas, químicas y biológicas, se logra optimizar desde las cinéticas de remoción de color, la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Carbono Orgánico Total (COT), hasta los tiempos de operación.

Uno de estos métodos combinados es la secuencia ozonación – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, donde la ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, pero más refractarios al reactivo. La adición de peróxido de hidrógeno al sistema de

ozonización produce un mejoramiento de la tecnología, además la adición de luz en el proceso  $H_2O_2 / O_3$  produce un aumento neto de la eficiencia<sup>34</sup>.

## 2.5. Adsorción

La adsorción es un fenómeno de acumulación en una superficie, Figura 8, en donde un compuesto en fase líquida o gaseosa entra en contacto con un sólido adsorbente y se adhiere a la superficie de este, mediante una fuerza física (fuerzas de dispersión de London, de tipo electrostático, interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  y de Van der Waals), este proceso no implica intercambio de electrones, lo que lo hace reversible<sup>35</sup>.

De manera similar a la tensión superficial, la adsorción es el resultado de la energía superficial. En materiales a granel, todos los requisitos de enlace (iónicos, comunes o metálicos) de los átomos constituyentes del material son consistentes con los de los otros átomos del material. Sin embargo, los átomos de la superficie adsorbente no están completamente rodeados por otros átomos adsorbentes y pueden atraer al adsorbato<sup>36</sup>.

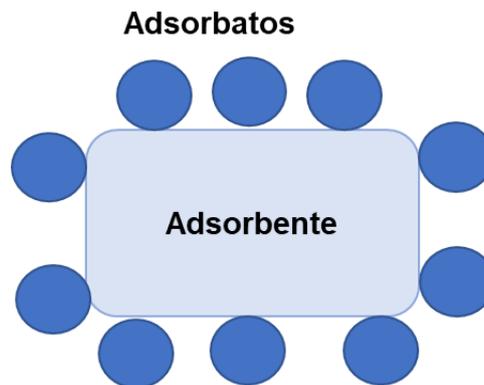


Figura 8. Representación del proceso de adsorción y sus componentes: adsorbente y adsorbato (tomada de la referencia 36).

El proceso de adsorción general consta de una serie de pasos:

Cuando el fluido pasa alrededor de la partícula en un lecho fijo, el soluto primero se difunde desde el volumen del fluido hacia toda la superficie exterior de la partícula. Luego, el soluto se difunde desde el interior del poro, del material poroso que actúa como adsorbato, hasta la superficie de este. Por último, el soluto se adsorbe sobre la superficie.

La acumulación por unidad de área es pequeña; por consiguiente, se prefieren los sólidos altamente porosos con áreas internas muy grandes por unidad de volumen. Generalmente las superficies son irregulares y las energías de enlace son debidas básicamente a las fuerzas de van der Waals.

El nivel de actividad de la adsorción se basa en la concentración de la sustancia en el agua, la temperatura y la polaridad de la sustancia. También vemos, en general, los siguientes factores que afectan a la cantidad adsorbida:

1. Cantidad del adsorbente (m): Superficie disponible
2. Concentración del adsorbato: Cantidad de material disponible
3. Temperatura: Generalmente la adsorción es exotérmica

De acuerdo con sus características y mecanismo, encontramos dos tipos de adsorción, en la Figura 9 se ilustra la diferencia:

a) Adsorción física: También llamada fisisorción, ocurre cuando el adsorbato y la superficie del adsorbente interactúan solo por las fuerzas de van der Waals. Las moléculas adsorbidas están débilmente unidas a la superficie y la temperatura de adsorción es tan baja que es comparable al calor de vaporización del adsorbente. A medida que aumenta la temperatura, la adsorción se reduce significativamente.

Adsorbentes como la zeolita, el gel de sílice, el carbón activo y la alúmina tienen una estructura altamente porosa con una relación superficie/volumen del orden de cien por lo que resultan buenos materiales adsorbentes.

Cuando se satura se puede regenerar simplemente con calentamiento para que esa cámara se libere. La capa adsorbida en la adsorción física puede variar en espesor, desde una molécula a muchas moléculas, debido a que las fuerzas de Van der Waals se pueden extender desde una capa de moléculas a otras.

b) Adsorción química: También llamada quimisorción, ocurre cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie. En este caso, se rompe y se forma un vínculo.

La quimisorción no se extiende más allá de la monocapa superficial y se caracteriza por un fuerte enlace químico entre el adsorbente y adsorbato. Por

lo tanto, la inversión es difícil y requiere más energía para eliminar las moléculas adsorbidas que la adsorción<sup>37</sup>.

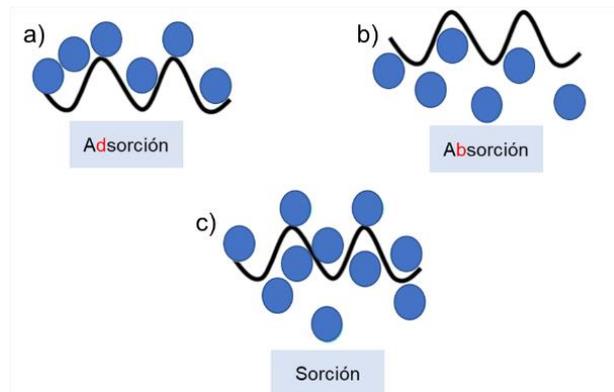


Figura 9. Diferencia entre la adsorción, la absorción, y la sorción.

## 2.6. Desorción

La desorción es un fenómeno por el cual una sustancia se libera desde o a través de una superficie. El proceso es lo opuesto a la sorción (es decir, adsorción o absorción). Después de la adsorción, el químico adsorbido permanecerá en el sustrato casi indefinidamente, siempre que la temperatura permanezca baja. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, también lo hace la probabilidad de desorción<sup>36</sup>.

## 2.7. Tipos de adsorbentes

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura amorfa y microcristalina; estos materiales tienen forma esférica y pequeños poros cuyos tamaños van de 0.1 nm a 12 nm, podemos ver ejemplos de estos en la tabla 5. Generalmente vemos que tienen una gran cantidad de estos poros finos, cuyo volumen alcanza hasta el 50% del volumen total de la partícula.

Existe una gran variedad de adsorbentes comerciales, entre ellos se encuentra el carbono activado<sup>38</sup>, el cual es un material que presenta un elevado y variado grado de porosidad, como vemos en la Figura 10.a, una considerable superficie interna y un contenido importante de grupos químicos superficiales; estas características lo hacen un adsorbente muy versátil ya que incluso el tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las características buscadas. Tiene áreas superficiales de 300 a 1200 m<sup>2</sup>/g como vemos en la figura 10.b.

<b>Adsorbentes derivados de carbón</b>	<b>Minerales adsorbentes</b>	<b>Otros adsorbentes</b>
Carbón activado	Silicagel	Polímeros sintéticos
Fibras de carbon activado	Alúmina activada	Adsorbentes compuestos
Tamices moleculares de carbono	Óxidos e hidróxidos de metales	Sorbentes mixtos
Microperlas de carbon activado	Nanomateriales inorgánicos	
Fullerenos	Zeolitas	
Nanomateriales derivados de carbono	Minerales arcillosos	

Tabla 5. Tipos básicos de materiales adsorbentes utilizados en la industria (tomado de la referencia 35).

En el carbon activado, y en general en todos los materiales adsorbentes, las moléculas en fase de gas o de líquido (el adsorbato) serán unidas físicamente a la superficie de este material poroso. El proceso de la adsorción ocurre en tres pasos<sup>35</sup>:

1. Macro transporte: Movimiento del material orgánico a través del sistema de macro-poros del carbón activo (macro-poros > 50nm)<sup>39</sup>.
2. Micro transporte: Movimiento del material orgánico a través del sistema de micro-poros del carbón activo (microporo < 2nm; meso-poro 2-50nm)<sup>39</sup>.
3. Adsorción: Adhesión física del material orgánico a la superficie del carbón activo en los meso-poros y micro-poros del carbón activado.

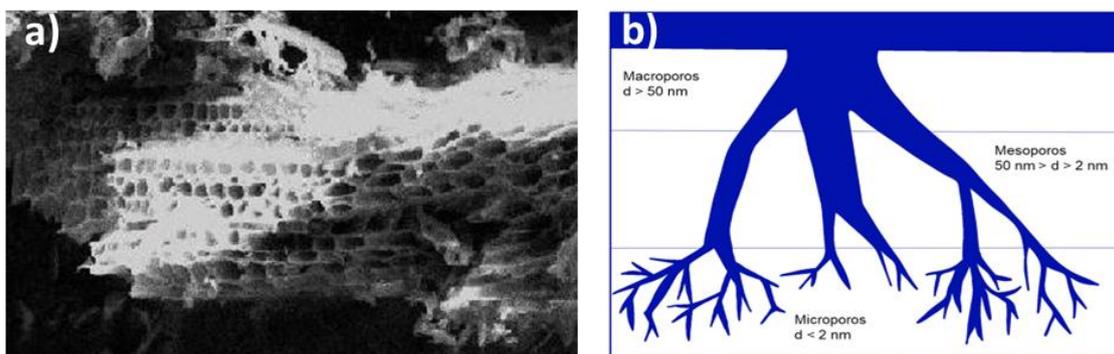


Figura 10.a) Poros de adsorción de carbón activado (tomada de [www.desotec.com](http://www.desotec.com)). b) Tipos de poros formados en el carbon activado (tomada de la referencia 39).

## 2.8. Cinética e isotermas de adsorción

En los procesos de adsorción hay dos aspectos que deben ser considerados:

- 1) El efecto de la adsorción sobre la energía interfacial del sistema en el equilibrio (termodinámica).
- 2) La rapidez del proceso de adsorción (cinética).

La cinética de adsorción se determina en los siguientes pasos:

- a) La difusión de moléculas en fase de masa en un espacio interfacial se denomina difusión externa.
- b) La transmisión de moléculas en el poro se denomina difusión interior.
- c) Difusión de moléculas desde la fase superficial a la fase de difusión superficial.
- d) Procesos de adsorción y desorción de elementos.

Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido, a temperatura constante como función de la presión del gas<sup>35</sup>. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante.

El equilibrio de adsorción, que es la relación entre la cantidad adsorbida con el resto en la solución, se establece cuando una fase que contiene el adsorbato se ha puesto en contacto con el adsorbente durante suficiente tiempo<sup>40</sup>, y la concentración del adsorbato en la solución a granel está en un equilibrio dinámico con la concentración de interfaz, o sea que el equilibrio se define como dinámico.

Observar esta relación nos permite analizar el proceso de adsorción y por consiguiente nos permite ver cómo son las interacciones partículas-superficie, y las características de la superficie. Con este análisis se puede deducir también si la superficie es lisa, porosa, o microporosa<sup>40</sup>.

A lo largo de los años, se han presentado una gran variedad de modelos de isotermas de adsorción<sup>35</sup>, como, por ejemplo, el modelo de Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Flory–Huggins y Radke–Prausnitz.

Los modelos de isotermas de adsorción se han formulado basándose en tres aproximaciones fundamentalmente<sup>41</sup>, donde la primera aproximación que se

tiene es cinética, por lo tanto, se ha definido al equilibrio de adsorción como un equilibrio dinámico, donde las velocidades de adsorción y desorción son iguales. Por otro lado, la termodinámica es la base del segundo enfoque, y con esta se ha podido proporcionar un marco para derivar numerosos modelos de isothermas de adsorción e incluso potenciales teorías; mientras que el tercer enfoque por lo general transmite la idea principal en la generación de la curva o gráfica característica de los isothermas. Sin embargo, una tendencia interesante en el modelado de isothermas es la derivación en más de un enfoque, como vemos a continuación:

Modelos de dos parámetros

### **Modelo de isoterma de Langmuir.**

Este modelo, también llamado isoterma de tipo I, se desarrolló originalmente para describir la adsorción de tipo gas-sólido en carbon activado, pero actualmente se aplica para distintos tipos de materiales adsorbentes.

Este modelo explica la adsorción como una adsorción en monocapa o monomolecular, en la cual, gracias al equilibrio adsorción-desorción, no hay formación de más monocapas. Algo característico de este isoterma es que establece que todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados y que no habrá interacción entre las moléculas adsorbidas<sup>42</sup>.

Este isoterma de Langmuir se refiere a la adsorción homogénea<sup>41</sup>, en la que cada molécula posee entalpías y energía de activación de sorción constantes, ya que todos los sitios poseen igual afinidad por el adsorbato.

Gráficamente, como vemos en la Figura 11, se caracteriza por una meseta, un punto de saturación de equilibrio donde una vez que una molécula ocupa un sitio, ese sitio no puede llevar a cabo la adsorción de otra molécula más. Podemos ver las expresiones matemáticas que ilustran este modelo de isothermas de adsorción en la Tabla 6.

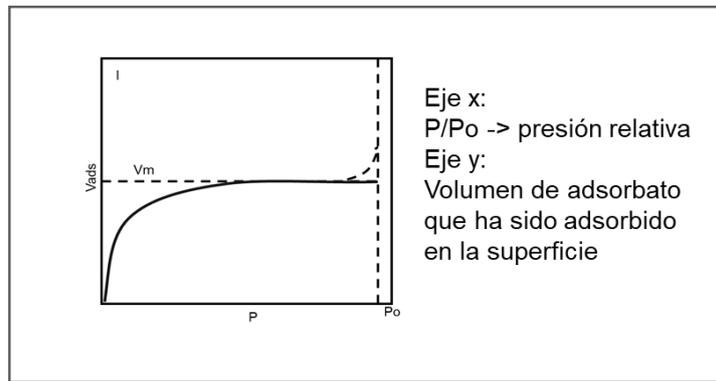


Figura 11. Isoterma de Langmuir (tomada de referencia 40).

Este modelo se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas, se ve en quimisorción principalmente y en fisorción en sólidos con estructura porosa muy fina<sup>41</sup>.

#### **Modelo de isoterma de Freundlich.**

Este modelo presenta la es la relación más antigua conocida que describe la adsorción no ideal y reversible, que además no se ve restringida a la formación de monocapa, sus expresiones matemáticas se presentan en la Tabla 6. Este modelo empírico se puede aplicar a adsorción multicapa, con distribución no uniforme de adsorción calor y afinidades sobre la superficie heterogénea<sup>40</sup>.

Desde este enfoque, la cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios (cada uno con energía de enlace), donde los sitios de unión más fuertes se ocupan primero, hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente al finalizar el proceso de adsorción.

#### **Modelo de isoterma de Flory – Huggings**

Este isoterma, también conocido como isoterma tipo III, Figura 12, puede expresar la viabilidad y la naturaleza espontánea de un proceso de adsorción y es comúnmente empleado en soluciones poliméricas, vemos sus expresiones matemáticas en la Tabla 6.

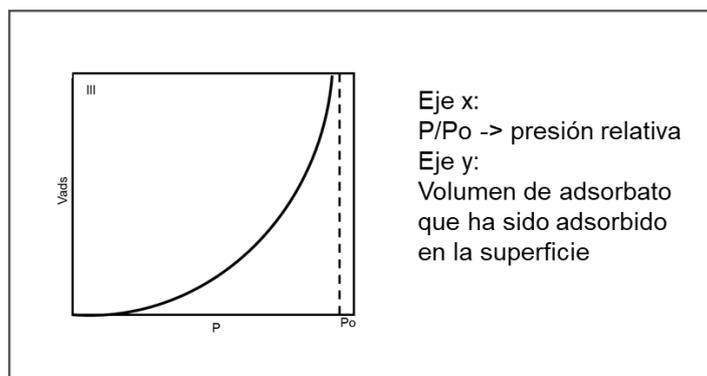


Figura 12. Isotherma de Flory-Huggings (tomada de referencia 40).

En este modelo vemos que las interacciones entre las multicapas son más fuertes que las de la monocapa con la superficie del sólido. Por lo tanto, se trata de una adsorción irregular, con montículos de partículas adsorbidas y partes superficiales libres.

Modelo	Forma no lineal	Forma lineal	Gráfica	Ref.
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$	43
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b Q_0 C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$	
		$q_e = Q_0 - \frac{q_e}{b C_e}$	$q_e$ vs $\frac{q_e}{b C_e}$	
		$\frac{q_e}{C_e} = b Q_0 - b q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs $q_e$	
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$	41
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right)$ vs $\log(1 - \theta)$	44
BET	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]}$		$\frac{C_e}{q_e (C_s - C_e)}$ vs $\frac{C_e}{C_s}$	45

Tabla 6. Lista de los modelos de isothermas de adsorción y sus expresiones matemáticas, donde  $q_e$ = cantidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $Q_0$ = capacidad máxima de cobertura monocapa (mg/g),  $b$ = Constante isotérmica de Langmuir ( $dm^3/mg$ ),  $C_e$ = concentración de equilibrio (mg/L),  $K_F$ = Constante isotérmica de Freundlich (mg/g),  $n$ = intensidad de adsorción,  $K_{FH}$ = Constante de equilibrio Flory-Huggins (L/g),  $n_{FH}$ = exponente del modelo Flory-Huggins,  $\theta$ = grado de cobertura superficial,  $q_s$ = capacidad teórica de saturación isotérmica (mg/g),  $C_{BET}$ = Isotherma de adsorción BET relacionada con la energía de interacción superficial (L/mg),  $C_s$ = concentración de saturación monocapa de adsorbato (mg/L).

## Modelos de tres parámetros

### Modelo de isoterma de BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Este modelo, también conocido como isoterma tipo II, se utiliza para adsorción en fase gas-sólido, y se desarrolló para sistemas de adsorción que presenta multicapas, pues vemos que el adsorbato cubre al adsorbente en multicapas y es usualmente visto en procesos donde la adsorción física tiene interacciones poco específicas. En este caso la afinidad del adsorbato al adsorbente es mayor que la de al adsorbato por sí mismo<sup>46</sup>.

Vemos en este isoterma, Figura 13, que el inicio de este proceso se asemeja a la isoterma anterior, lo que significa que las partículas adsorbidas están formando una monocapa sobre la superficie del adsorbente. Una vez esté lista la monocapa, las demás partículas se adsorberán encima de las primeras, dando lugar a multicapas. Es aquí cuando vemos el incremento característico de esta isoterma.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macro porosos o no porosos y se da en multicapas.

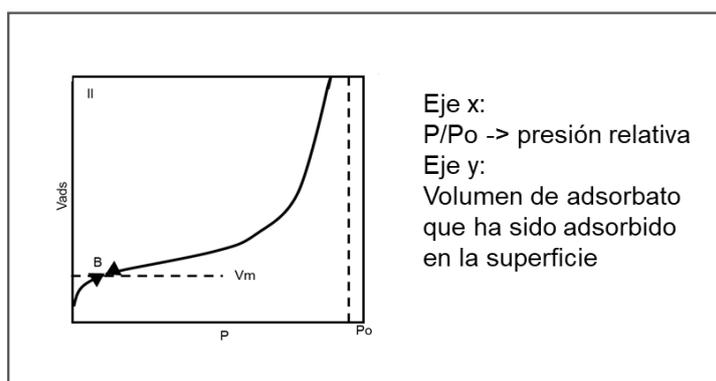


Figura 13. Isoterma de BET (tomada de la referencia 40).

Otra clasificación que resulta muy útil es la propuesta por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT, comparación de los seis isotermas en la Figura 14. En esta clasificación se presenta al modelo de Langmuir como isoterma tipo I, al modelo BET como isoterma III, al modelo Flory-Huggings como isoterma III, y, además, se presentan otros dos modelos:

### Isoterma IV

La isoterma de tipo IV (Figura 14 d) describe también procesos de fisisorción y de multicapas, pareciéndose a la isoterma tipo II; pero ahora, en sólidos porosos (y mesoporosos)<sup>46</sup>, donde es posible la condensación de las partículas gaseosas en volúmenes pequeños de líquido. Hasta que no esté “tapado” el poro con líquido, la monocapa no estará completa.

### Isoterma V

En esta isoterma (Figura 14 e) vemos la formación de una multicapa hasta alcanzar el espesor de multicapa máximo del material adsorbente<sup>46</sup>. Esto se ve en adsorbentes rugosos y en adsorbatos con baja interacción con el adsorbente.

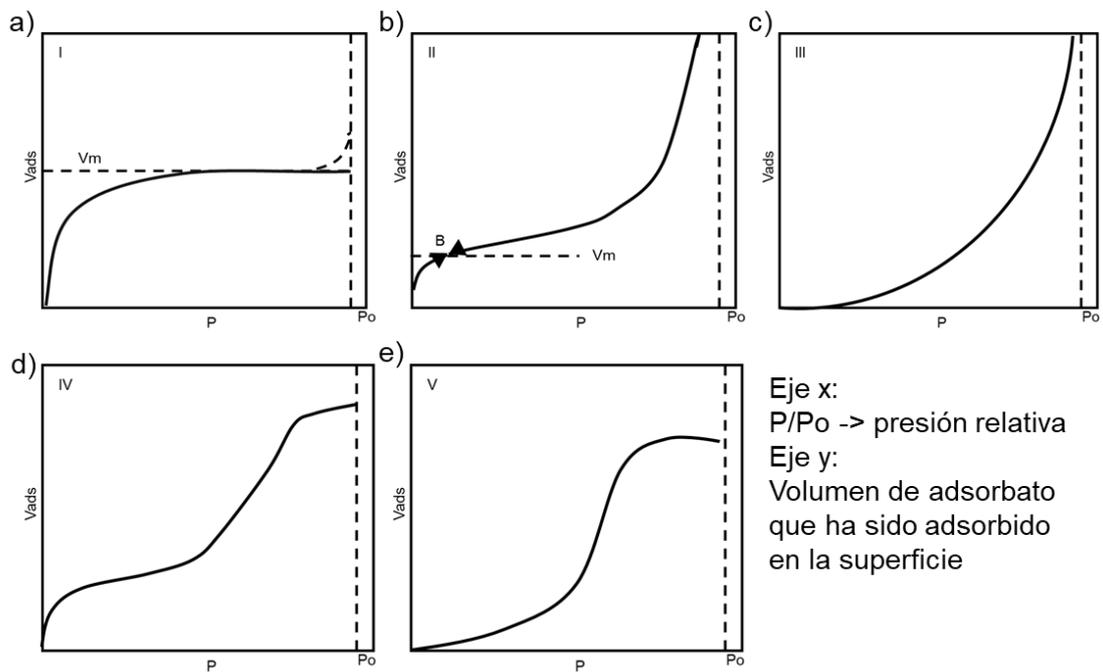


Figura 14. Tipos de isothermas: a) Isoterma I, b) Isoterma tipo, c) Isoterma tipo III, d) Isoterma tipo, e) Isoterma tipo V.

## 2.9. Materiales nanoestructurados

El término nanomaterial se aplica a una amplia variedad de materiales de composición y propiedades muy diferentes, pero con la característica común de que al menos una dimensión externa de todas o parte de las partículas que los constituyen sea inferior a 100 nanómetros<sup>47</sup>.

En nanoescala, algunas propiedades físicas y químicas de los materiales se difieren significativamente de las de los materiales estructurados a granel de la misma composición, en muchos casos esto se debe a que pueden aparecer efectos cuánticos<sup>48</sup>.

### Clasificación de los nanomateriales

Los nanomateriales pueden tener diferentes tamaños, formas, naturaleza química (Tabla 7) y diferente procedencia, y son clasificados a partir de estas propiedades<sup>49</sup>.

Orgánicos	Inorgánicos
Fullerenos	Quantum dots, nanocristales
Grafeno	Nanowires
Nanotubos de Carbono	Nanorods
Coloides orgánicos	Nanofibras
Nanopartículas poliméricas	Coloides silíceos
Nanofibras poliméricas	Nanoclusters
Nanocristales de celulosa (CNC5) y celulosa nanofibrilar (NFC)	Nanopartículas de óxidos metálicos, de aluminio

Tabla 7. Clasificación de los nanomateriales por su naturaleza química (tomada de la referencia 49).

En cuanto a su clasificación por dimensiones, vemos en la Tabla 8 que los nanomateriales pueden presentar una amplia variedad de formas: esférica, cilíndrica, elipsoidal, tubular, helicoidal, entre otras. El control de la morfología de las nanopartículas es muy importante cuando se quieren obtener unas propiedades adecuadas, principalmente, en aplicaciones ópticas y en la fabricación de dispositivos magnéticos<sup>50</sup>.

Los nanomateriales de dimensión 0 tienen todas sus dimensiones dentro de la nanoescala. Dentro de este grupo se encuentran:

- Los fullerenos son un tipo de molécula de carbono con una construcción particular que utiliza formas físicas como una esfera o un tubo, también pueden tener formas hexagonales y pentagonales.
- Los puntos cuánticos o quantum dots (QD) son nanoestructuras semiconductoras luminiscentes de tamaño nanométrico y tienen propiedades químicas y físicas únicas debido a su tamaño y su estructura altamente compacta.

<b>Estructura</b>	<b>Definición</b>	<b>Ejemplos de nanomateriales</b>
<b>Cero Dimensional (0D)</b>	Las tres dimensiones (x, y, z) < 100 nm. Los electrones están confinados en las tres dimensiones. Son considerados nanopartículas.	Fullerenos
		Partículas coloidales
		Puntos cuánticos
<b>Unidimensionales (1D)</b>	Dos dimensiones < 100 nm. Los electrones están confinados en dos dimensiones.	Nanotubos
		Nanowires
		Nanofibras
		Nanorods
<b>Bidimensionales (2D)</b>	Una dimensión < 100 nm. Los electrones están confinados en una dirección. Son materiales en forma de láminas.	Grafeno
		Nanofilms
		Nanocoatings
<b>Tridimensionales (3D)</b>	Ninguna dimensión < 100 nm. Los electrones no están confinados y pueden moverse libremente	Materiales nanoestructurados
		Dispersiones de nanopartículas
		Multi-nanolayers

*Tabla 8. Clasificación de los nanomateriales.*

En el grupo de nanomateriales unidimensionales. En esta clasificación se incluyen los nanotubos y las nanofibras de carbono.

Los nanomateriales bidimensionales tienen forma de láminas, entre ellos, el grafeno es el nanomaterial más representativo y con un gran potencial de aplicación en diferentes campos.

Los nanomateriales tridimensionales no tienen ninguna dimensión en la nanoescala.

### Síntesis de nanomateriales

Los métodos de síntesis de nanopartículas generalmente se agrupan en dos categorías, enfoques "de arriba hacia abajo" y "de abajo hacia arriba" como podemos ver en la Figura 15 y un resumen de estos en la Tabla 9.

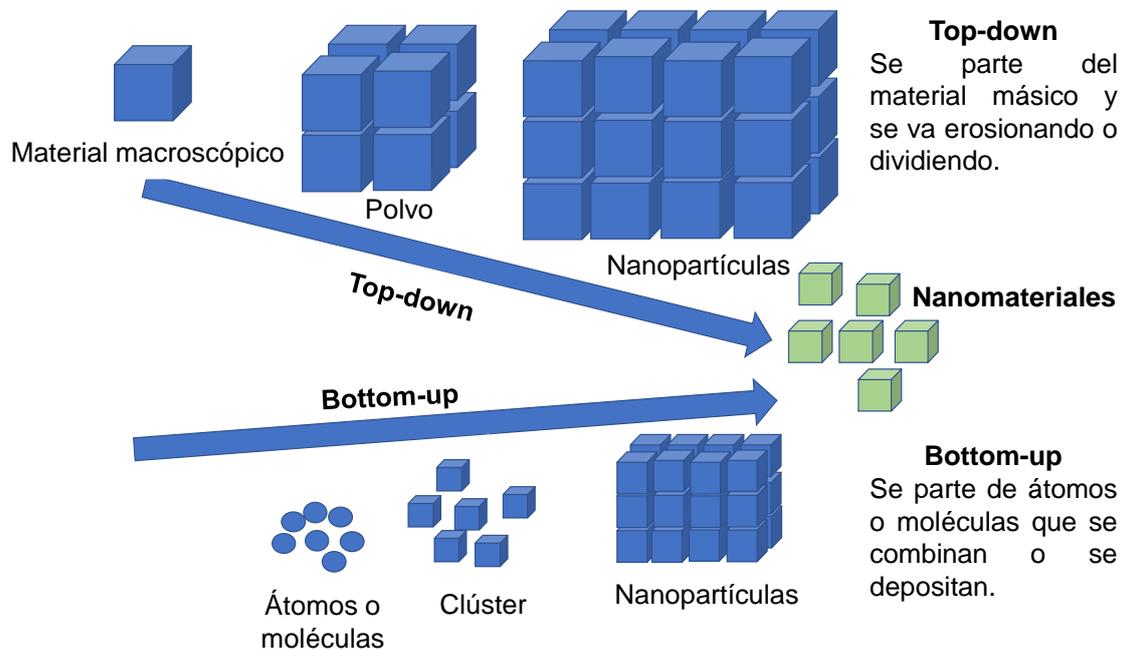


Figura 15. Representación gráfica de los métodos de síntesis de nanomateriales (tomada de la referencia 50).

#### De arriba hacia abajo, Top-Down

Este método consiste en dividir la masa sólida en partes más pequeñas<sup>51</sup>. Este enfoque puede implicar trituración o el desgaste, métodos químicos y la volatilización de un sólido seguido de condensación de los componentes volatilizados.

#### De abajo hacia arriba, Bottom-up

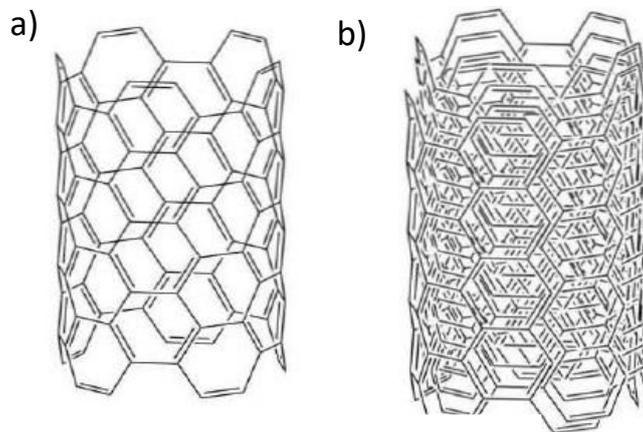
El segundo enfoque, "de abajo hacia arriba", implica la producción de nanopartículas mediante la condensación de átomos o entidades moleculares en la fase gaseosa o en solución<sup>51</sup>. Este enfoque es mucho más común en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no. El soporte confiere estabilidad a las nanopartículas, además de otorgarles propiedades específicas<sup>52</sup>.

	<b>Fase</b>	<b>Nombre</b>	<b>Principio</b>	<b>Ref.</b>
Top-Down	Sólida	Litografía	Se basa en esculpir un material en escala macroscópica hasta la nanoescala utilizando técnicas de ataque químico o físico	53
		Molienda	Los nanomateriales se forman por la atrición mecánica del mismo material	54
Bottom-Up	Gaseosa	Deposición física de vapor	Consiste en la dispersión atómica en fase gas de un material mediante procedimientos físicos	55
		Deposición Química de Vapor	Consiste en la dispersión en fase gas de un precursor para su posterior depósito sobre el sustrato	56
	Líquida	Método Sol-Gel	Involucra una serie de reacciones químicas que permiten ensamblar de forma controlada los nanomateriales, dichas reacciones implican la hidrólisis de los precursores químicos	57

Tabla 9. Resumen de los métodos de síntesis más relevantes (tomada de la referencia 52).

## 2.10. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono cuya morfología se considera que deriva del plegamiento de una única lámina de grafeno formando un cilindro que puede estar cerrado en las puntas, como se ve en la Figura 16. El descubrimiento oficial de los nanotubos de carbono ha sido atribuido al japonés Sumio Iijima en 1991, quien, trabajando en un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito. No obstante, en 1952 dos científicos rusos, Radushkevich y Lukyanovich, publicaron lo que sería la primera evidencia de nanotubos tal como se les conoce hoy en día, donde demostraron inequívocamente que existe una cavidad en el interior del filamento<sup>58</sup>.



*Figura 16. Estructura de nanotubos de carbono a) de pared sencilla (SWCNTs), b) de pared múltiple (MWCNTs), tomada de la referencia 59.*

Los nanotubos tienen propiedades inusuales, que son valiosas para la nanotecnología. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la conformación de la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos que están conformados como si los extremos de una hoja se uniesen por sus extremos formando el susodicho tubo, se denominan nanotubos monocapa o de pared simple (SWCNTs). Existen, también, nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros, estos son los nanotubos multicapa (MWCNTs)<sup>59</sup>.

Las propiedades de los nanotubos de carbono han sido ampliamente estudiadas en los últimos años, estos se caracterizan por tener áreas superficiales muy elevadas, por ser insolubles en agua debido a su naturaleza química y por sus espacios huecos, los cuales pueden servir para almacenar moléculas huésped.

Otras propiedades son<sup>60</sup>:

- Mecánicas
  - o Alta dureza
  - o Tenacidad
  - o Resistencia mecánica
  - o Flexibilidad
  - o Elasticidad (aunque hay que aplicar grandes fuerzas para deformarlos)
  - o Son ligeros
- Eléctricas
  - o Son semiconductores
  - o Son emisores de campo
- Capacidad de establecer interacciones  $\pi$ - $\pi$
- Densidad
  - o Nanotubos de pared simple – 0.8 g/ cm<sup>3</sup>
  - o Nanotubos multicapa - 1.8 g/ cm<sup>3</sup>
- Las paredes del nanotubo no son reactivas, pero sus extremos de tipo fullereno tienen la característica de ser más activos.
- Buena capacidad de adsorción.

## Métodos de síntesis

Los principales métodos de síntesis<sup>59</sup> de nanotubos de carbono se presentan en la Figura 17, y serán detallados a continuación.

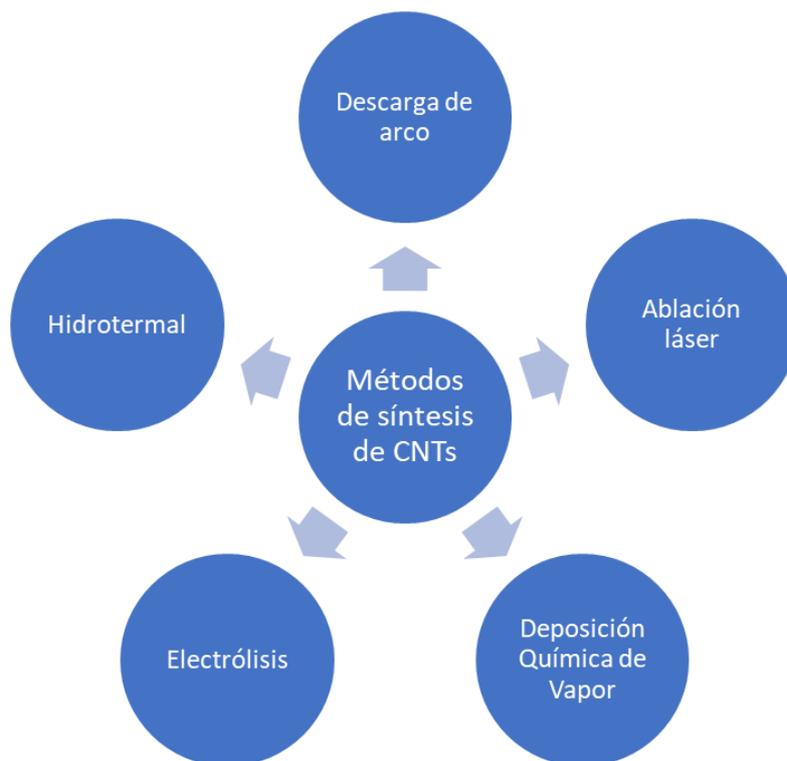


Figura 17. Principales métodos de síntesis de CNT (tomada y modificada de la referencia 60).

### Descarga de arco

La descarga de arco es una descarga eléctrica continua que genera luz y calor intensos y utiliza temperaturas altas, esto tiene como consecuencia el crecimiento de CNT con menos defectos estructurales.

La idea básica de este método es que las dos barras de grafito en el centro son usadas como cátodo y ánodo, y entre estos, se establece un arco cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambos, como se ilustra en la Figura 18. La consecuencia de esto es la aceleración de una gran cantidad de electrones hacia el ánodo. La fuente de tensión (DC) empleada es de alta potencia, la descarga típicamente se realiza con una tensión entre 20 y 40 V y una corriente

entre 50 y 100 A<sup>61</sup>. La corriente intensa tiene como consecuencia la evaporación de los átomos de carbono formando un plasma alrededor de los electrodos.

La ventaja de este método es que además de obtener estructuras con pocos defectos, podemos obtener nanotubos de pared única y nanotubos de pared múltiple.

La desventaja que presenta esta metodología es la corta longitud que tienden a tener los nanotubos obtenidos.

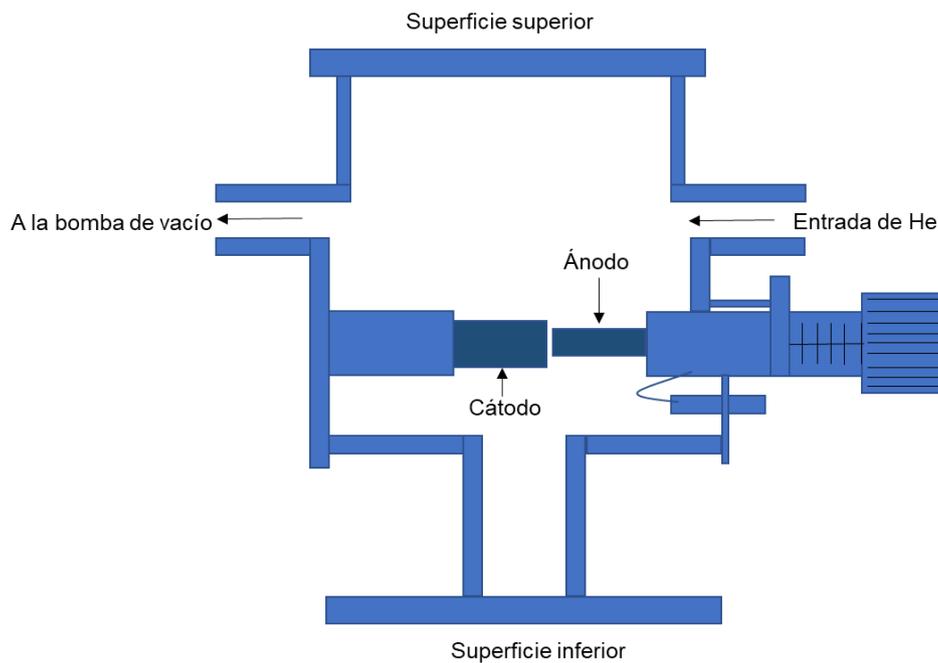


Figura 18. Diagrama del método de síntesis de nanotubos de carbono por descarga de arco voltaico (tomada de la referencia 61).

### Ablación láser

En la síntesis de CNT por esta metodología, Figura 19, un láser pulsado vaporiza un objetivo de grafito en un reactor de alta temperatura, aproximadamente 1200°C, mientras que un gas inerte circula en la cámara. Los nanotubos de carbono se van desarrollando en las superficies frías del equipo conforme se va condensando el carbono vaporizado<sup>62</sup>.

Una de las ventajas que este método ofrece es la producción de alta calidad de nanotubos de pared simple y el control de diámetro.

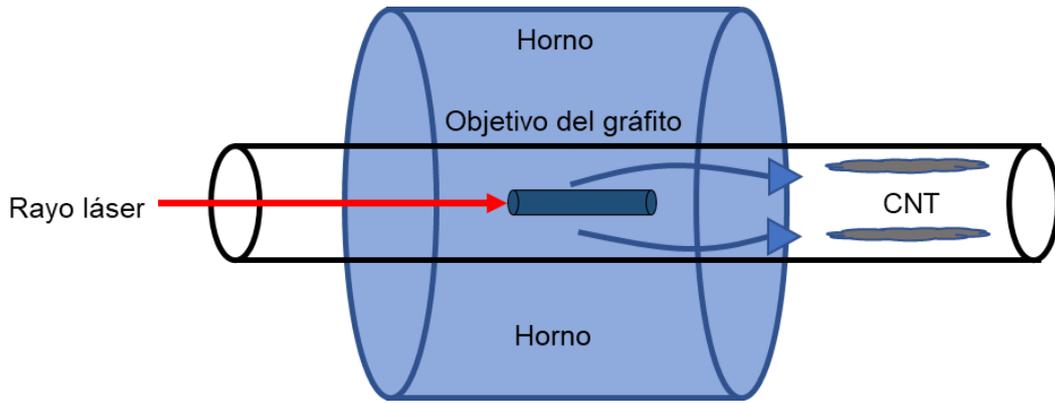


Figura 19. Esquema del equipo de ablación láser para la producción de CNT (tomada de la referencia 62).

### Deposición química de vapor

La deposición química en fase vapor (CVD) es un proceso químico, Figura 20, que se utiliza para depositar láminas delgadas de diversos materiales sobre una superficie determinada.

Se coloca un sustrato de Fe, Co o Ni, que actúa como catalizador que forma una película fina (sólida) de 1 a 50 nm de espesor en un horno, y se va liberando poco a poco gas metano, acetileno o benceno, lo que poco a poco genera la liberación de átomos de carbono, que después se recombina en forma de nanotubos<sup>63</sup>.

La ventaja de esta técnica es la facilidad que presenta para escalarla a nivel industrial, además de que podría utilizarse para sintetizar nanotubos largos; la gran desventaja es que solo se fabrican CNT de pared múltiple y tienden a tener una cantidad relativamente alta de defectos. Esta técnica es una de las preferidas para la síntesis de los nanotubos.

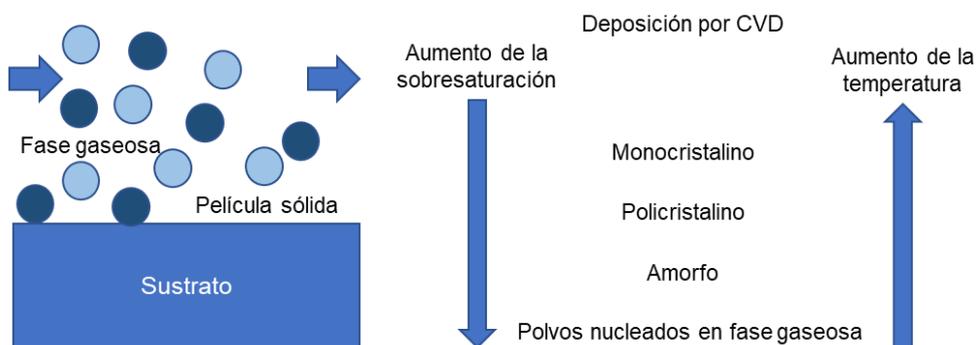


Figura 20. Esquema básico del método de CVD (tomada de la referencia 63).

## Electrólisis

Este método consiste en la electrodeposición en un cátodo de grafito de un metal alcalino o alcalinotérreo a partir de una sal cloruro seguido de la formación de tubos de carbono por la interacción del metal que se deposita con el cátodo<sup>64</sup>.

Mediante disolución de la sal en agua destilada, el producto se desprende y puede ser recogido por filtración. Este producto contiene una mezcla de nanotubos, la mayoría MWNT (con diámetros entre 10 y 20 nm, alrededor de 500 nm de longitud y unas 10 – 15 capas), y una gran cantidad de nanopartículas de carbono, carbono amorfo y nanopartículas metálicas asociadas a átomos de carbono.

Las ventajas que este método presenta son la simplicidad y la posibilidad de controlar la síntesis con los modos de electrólisis.

### **Uso de catalizadores naturales**

La producción a escala industrial de los nanotubos de carbono actualmente se ve limitada por su complicada síntesis y sobre todo por el uso y costo de los catalizadores que son necesarios en la mayoría de los métodos, como se vio en la sección anterior.

Este costo de producción podría reducirse si se utiliza un material natural como catalizador. Se han realizado una gran cantidad de estudios utilizando minerales basados en hierro, pues es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Principalmente se han estudiado para el método de deposición química de vapor debido a su simplicidad relativa<sup>65</sup>.

La limonita ha sido utilizada para la síntesis de CNT a través del método de CVD, ya que es un mineral natural compuesto por óxidos hidratados de hierro (III), su contenido de hierro es de entre 20% y 45%. Para el desarrollo de este experimento se utilizó metano como fuente de carbono. Se colocaron 50 gramos del mineral, tras ser calcinado a 800°C durante 7 horas en el reactor y luego se sometió a tratamiento de H<sub>2</sub>, con el objetivo de obtener Fe<sup>0</sup>. Con este método se obtuvieron nanotubos de carbono de multicapa, con diámetros internos de entre 11 nm y 28 nm con una pureza de aproximadamente 96%<sup>5</sup>.

También ha sido utilizada la roca volcánica de Mount Etna en el método de deposición química de vapor nuevamente, donde se obtuvieron nanotubos con un diámetro interno de menos de 10 nm<sup>66</sup>. Esta roca se compone principalmente de Si (SiO<sub>2</sub> 48 wt%), Al, Mn, Mg, Ca, Na y Fe (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La cantidad total de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tan alta como 11% en peso, se distribuye entre las fases de silicato y los óxidos de FeTi.

Estos trabajos concluyen que la utilización de minerales con contenido de hierro, sin ningún tratamiento extra en estos, pueden ser utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono.

### 2.11. Fotocatálisis para la degradación de contaminantes

Esta técnica, la cual podemos observar en la Figura 21, consiste en la absorción directa o indirecta por un sólido semiconductor de fotones de luz, visible o UV con el objetivo de destruir los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos<sup>67</sup>.

Es un proceso avanzado de oxidación y consiste en la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador, el cual es activado por la absorción de luz y, por lo tanto, acelera el proceso. El catalizador interacciona con el contaminante a través de su estado excitado (C\*) o por la aparición de pares de electrón-hueco<sup>67</sup>, descrito por la ecuación 1.

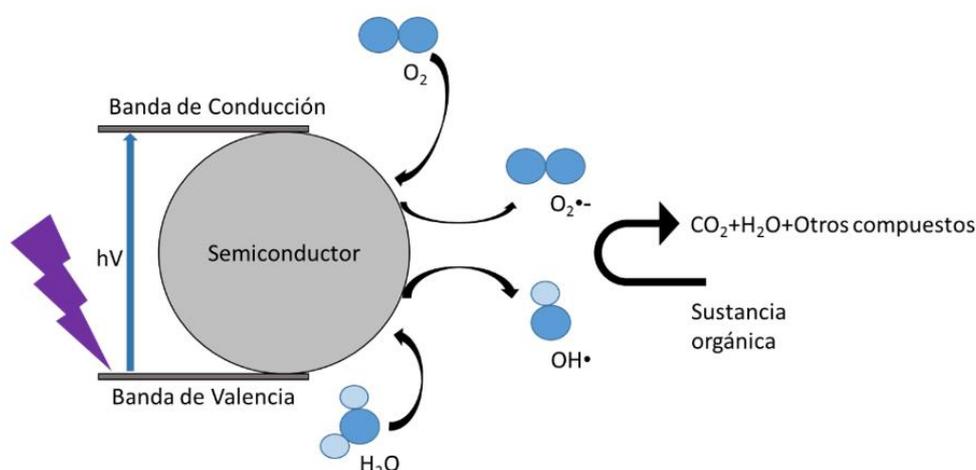
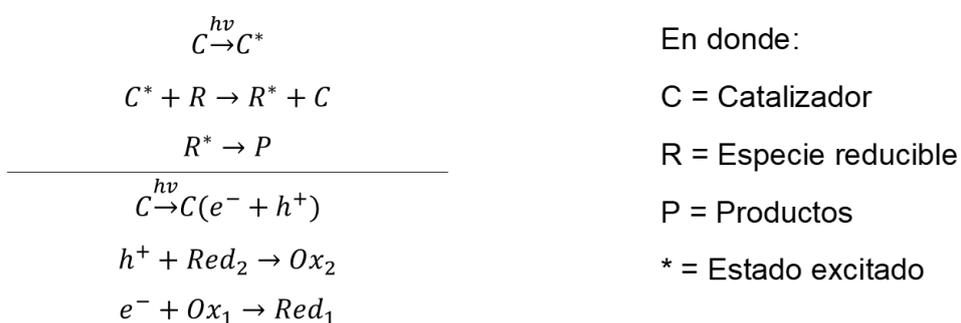


Figura 21. Proceso de fotocatalisis (tomada de la referencia 68).

Posteriormente, los electrones excitados son transferidos a la especie reducible, al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable, y que ocupa los huecos. La consecuencia de esto es un flujo nulo de electrones, además de que el catalizador no sufre alteraciones.

La actividad fotocatalítica, por otro lado, es la propiedad de un material sólido inducida por la irradiación de fotones con energía igual o superior a la energía de la banda prohibida (“band gap”) del material en su superficie, lo que provoca que los electrones de la banda de valencia (BV) se exciten hacia la banda de conducción (BC) y dejen huecos en la primera. De esta manera, se generan pares de electrón-hueco<sup>+</sup> llamados excitones, que posteriormente pueden aprovecharse para llevar a cabo reacciones redox<sup>68</sup>.



*Ecuación 1*

La Figura 22 muestra el crecimiento de las investigaciones en fotocatalisis, donde el incremento se hace notorio a partir del año 1972, esto debido principalmente al descubrimiento de la hidrólisis electroquímica fotoasistida del agua con un monocristal de TiO<sub>2</sub> como electrodo de trabajo y un contraelectrodo de platino, bajo la aplicación de un potencial químico o electroquímico<sup>69</sup>.

El TiO<sub>2</sub> es uno de los óxidos metálicos más estudiados por su actividad fotocatalítica y sus propiedades; es considerado no tóxico, resistente a la corrosión y biocompatible. En presencia de radiación UV, las reacciones que suceden en su superficie permiten generar especies reactivas como electrones (e<sup>-</sup>) y huecos (h<sup>+</sup>), que a su vez son capaces de provocar reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, en el medio circundante<sup>70</sup>.

Los estudios de nanomateriales de carbono como fotocatalizadores han presentado una alta actividad fotocatalítica<sup>71</sup> en la degradación de colorantes orgánicos debido a la introducción de interacciones  $\pi$  o la formación de una heterounión, por lo que son una opción viable para este análisis.

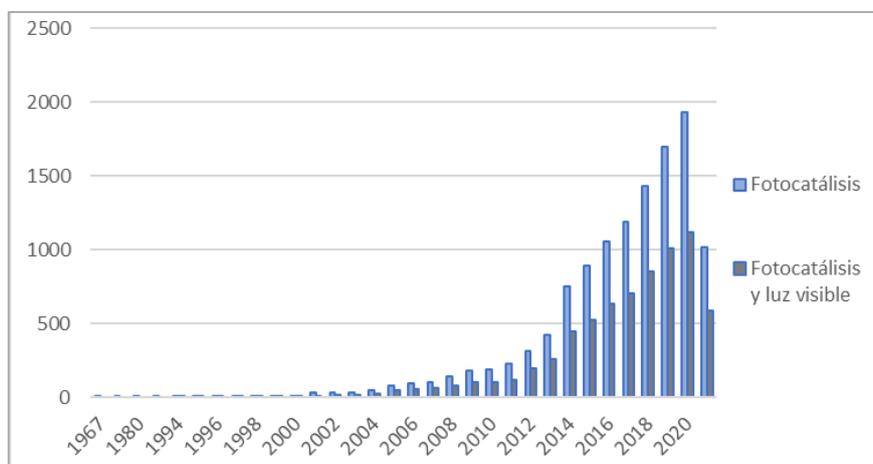


Figura 22. Número de publicaciones de los temas "Fotocatálisis" y "Fotocatálisis y luz visible" en PubMed.

## 2.12 Estudio bibliométrico

La Cienciometría es el estudio cuantitativo de las actividades en investigación científico y técnica. La Bibliometría es una de sus ramas y se enfoca en el estudio de las publicaciones científicas. En 1969, Pritchard la definió como: La aplicación de métodos estadísticos y matemáticos a libros y otros medios de comunicación<sup>72</sup>.

También es una bibliografía estadística bajo demanda que cuenta el número de publicaciones disponibles, especializada en la cuantificación del contenido del libro y la investigación cuantitativa de unidades físicas, directorios o alternativas publicadas. También se define como la aplicación del análisis estadístico al estudio de las características de uso y creación de documentos, como el estudio cuantitativo de la creación de documentos reflejados en la bibliografía y la aplicación de métodos matemáticos y estadísticas sobre el uso de libros y otros medios<sup>73</sup>.

El uso de los estudios bibliográficos se puede clasificar en tres niveles<sup>10</sup>: micro o individual (investigador), intermedio (institucional) y macro (país o región).

Los principales indicadores bibliométricos, los que con más frecuencia se utilizan, son los siguientes:

- Productividad de las publicaciones
- Productividad de los autores
- Productividad por instituciones editoras y lugares de edición
- Análisis de la producción por su temática
- Análisis de citas e índices de impacto

## **3.Planteamiento del problema**

### **3.1. Justificación**

En la bibliografía existen informes de investigación con diversos tipos de nanotubos de carbono, diferentes colorantes, y utilizando degradación fotocatalítica, debido a que los colorantes residuales implican un problema ambiental, en donde se busca implementar la nanotecnología para remediar el gran problema que afecta a los seres vivos. En los últimos años ha existido un amplio crecimiento en dichos estudios que significativamente han contribuido a generar conocimiento e información.

La nanotecnología se conoce como el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas cambiando de forma y tamaño a escala nanométrica. Los nanomateriales y las nanopartículas pueden exhibir características totalmente novedosas debido a su alta relación superficie/volumen que los hace más reactivos que las formas a granel de los mismos materiales. Debido a sus novedosas características físicas y químicas, se presentan como gran promesa para combatir diferentes áreas, entre ellas la remediación ambiental.

El azul de metileno se utiliza como representante de los colorantes debido a que es de bajo costo, accesible y sus niveles de toxicidad son relativamente bajos comparados con otros.

### **3.2. Hipótesis**

“Existe una tendencia en los datos sobre los nanotubos de carbono aplicados en degradación fotocatalítica de colorantes, entre ellos el azul de metileno, que nos puede indicar la funcionalidad de la nanotecnología aplicada en la remediación ambiental”.

### **3.3. Objetivos**

#### **3.3.1. Objetivo general**

Elaborar un análisis bibliométrico de parámetros descriptivos sobre los temas seleccionados, con palabras clave como nanotubos de carbono y colorantes, y

sociométricos con el fin de recopilar la evolución y desarrollo del tema a lo largo de las últimas décadas.

### **3.3.2. Objetivos particulares**

- Identificar las palabras clave dentro del tema general, que es la adsorción y fotodegradación de los colorantes
- Llevar a cabo un análisis estadístico que incluya una descripción del tamaño, crecimiento y distribución de la bibliografía científica sobre los diferentes temas analizados
- Realizar un análisis sociométrico de los diferentes temas, que incluya el estudio de las estructuras sociales de los grupos que los producen, transmiten y utilizan
- Estudiar la relación entre los indicadores bibliométricos encontrados, tales como la productividad por país y el impacto ambiental que las tintas tienen en cada uno
- Analizar los artículos relacionados, los resultados obtenidos, su relevancia y definir subtemas

## 4. Metodología

- I. Establecer las posibles palabras clave para los temas enlistados en los objetivos. Basándonos en lecturas y conocimiento previos comenzamos a identificar palabras clave dentro del tema, las cuales serán utilizadas en un motor de búsqueda posteriormente.
- II. Búsqueda de información científica. A través de la base de datos Pub Med<sup>74</sup> y nuestra matriz de búsqueda, tenemos acceso a la información que necesitamos sobre el tema, lo que nos permite ir modificando estas palabras clave y acercarnos más al tema planteado. Se descarga el archivo en extensión Pubmed (.txt) para ser analizado en rstudio<sup>75</sup>, el cual es un entorno de desarrollo integrado (IDE) para el lenguaje de programación R, dedicado a la computación estadística y gráficos.
- III. Estudio bibliométrico. Con ayuda de rstudio y Bibliometrix<sup>76</sup>, el cual es un paquete para el lenguaje de programación estadística R para la investigación cuantitativa en cienciometría y bibliometría, llevamos a cabo este estudio para realizar el análisis de mapas científicos y parámetros bibliométricos que nos permite conocer desde la evolución de nuestro tema a través del tiempo hasta las palabras relacionadas de mayor importancia. Esto nos permite ir refinando nuestro estudio<sup>73</sup>.
- IV. A partir de la información obtenida hasta este momento, y con la herramienta Connected Papers<sup>77</sup>, llevar a cabo un gráfico que relacione los artículos.
- V. Analizar los datos obtenidos y encontrar las relaciones con temas relevantes hoy en día, tal como lo es la aplicación de nanotecnología para la remediación ambiental.

### 4.1. Diseño del método

Se realizó una revisión sistemática, con un periodo de búsqueda que comprende del 2001 a diciembre de 2021, de documentos de estudios científicos centrados en la ciencia de bibliometría, además de una revisión sistémica del tema a estudiar.

## **4.2. Estrategia de búsqueda**

En primer lugar, se llevó a cabo una búsqueda en PubMed<sup>74</sup> de documentos dentro de los temas establecidos con los límites de fecha establecidos, y sin restricción de idioma ni país de publicación. Posteriormente se llevó a cabo una búsqueda similar en Google Academic<sup>78</sup> cumpliendo con las mismas características.

En cuanto a los criterios de inclusión y exclusión utilizados en este análisis, se planteó como requisito la relación del documento a las tintas orgánicas, al azul de metileno y a su remoción para la búsqueda de la remediación ambiental. Además del uso de los nanotubos de carbono con el propósito de medir su capacidad como adsorbente.

A partir de la lectura y análisis de los documentos descargados, se seleccionaron los artículos que presentaban alguna relación con los temas y palabras de búsqueda establecidas, además de cumplir con los criterios mencionados. Se analizaron además las referencias bibliográficas de los artículos seleccionados con el fin de recopilar otros documentos que se presentaran como derivados.

## **4.3. Extracción de datos**

Tras la búsqueda inicial de estos documentos, se llevó a cabo un análisis donde se eligieron los documentos que cumplieran con los requisitos planteados anteriormente.

## **4.4. Análisis de datos**

Con el fin de evaluar las tendencias históricas y actuales de las búsquedas sobre biodegradación y degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, se ha realizado un análisis bibliométrico. La información obtenida se analizó con *studio*<sup>75</sup> que nos permite acceder a la herramienta *Biblioshiny*<sup>76</sup>.

Los métodos bibliométricos implican principalmente diversas técnicas estadísticas de conteo de bibliografía para evaluar y enumerar el desarrollo de la literatura en el contexto de un tema en particular<sup>79</sup>.

Los objetivos del estudio bibliométrico podrían dividirse de esta forma:

- Explorar el desarrollo a través del tiempo de la literatura publicada sobre degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.
- Determinar la distribución por países de la investigación sobre el tema y estudiar su relación con factores sociales y económicos.
- Identificar las revistas más relevantes o que dedican una porción considerable de literatura sobre el tema de interés.
- De las palabras clave se obtuvieron los artículos de donde se extrajo la información específica del tema planteado en este trabajo.

## 5. Resultados del estudio bibliométrico

### 5.1. Búsqueda: (carbon nanotubes OR CNT) AND (methylene blue)

#### Características de las publicaciones

Esta primera búsqueda realizada en Pubmed con las palabras “nanotubos de carbono” y “azul de metileno” arrojó 180 resultados relacionados a los temas. En la Figura 23 se muestran los artículos centrados en adsorción o degradación del MB.

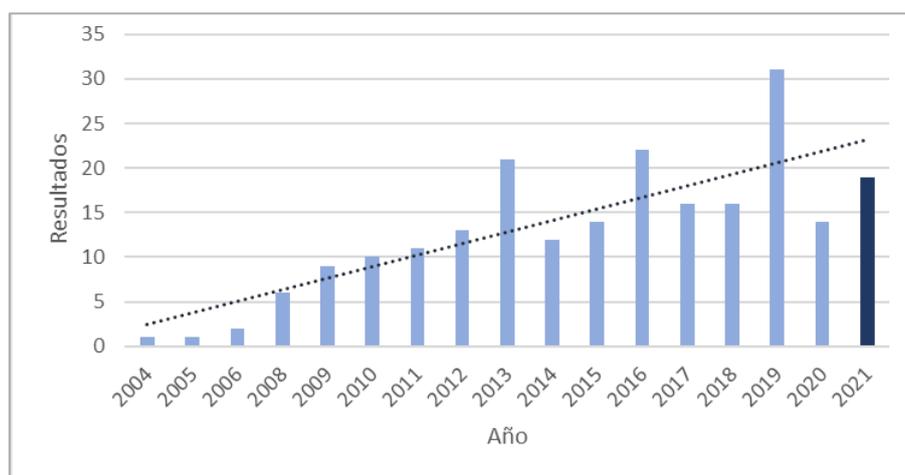


Figura 23. Resultados por año obtenidos en PubMed a partir de la búsqueda "Carbon nanotubes" y "Methylene blue" relacionados con la adsorción y degradación del colorante.

La mayor parte de estos artículos provienen de 5 países en particular, esto nos permitirá establecer una relación con parámetros y situaciones sociales. Estos países, Figura 24, con la mayor producción científica en relación con este tema son China (91.5%), Irán (17.9%), India (12.7%), Malasia (10.5%) y EUA (10.5%).

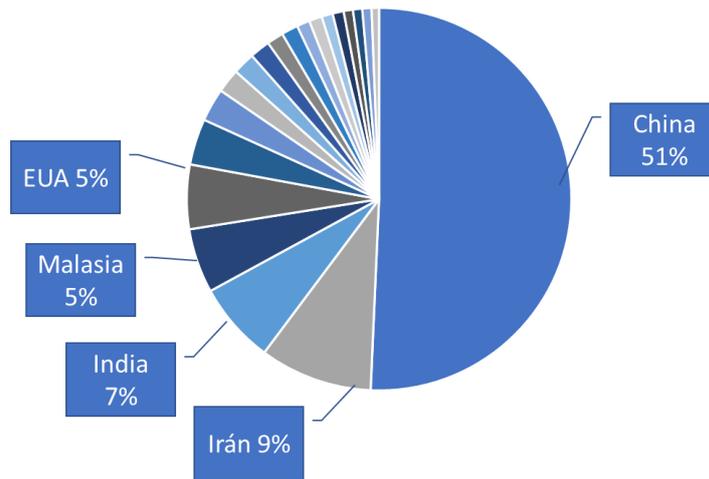


Figura 24. Producción científica por país de la búsqueda "carbon nanotubes" y "methylene blue".

Otro de los parámetros que nos ayuda a describir las publicaciones y agruparlas, son las revistas en que fueron publicados, en estos 180 resultados, nos encontramos con una gran variedad de fuentes (69 diferentes), y los 3 principales (Figura 25) son "biosensors & bioelectronics" con 20 artículos, "Journal of hazardous materials" con 12 artículos y "Talanta" con 10 artículos.

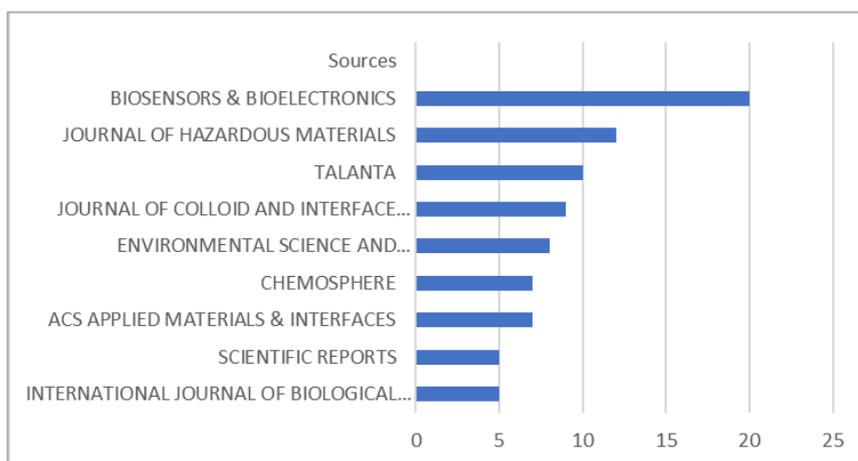


Figura 25. Revistas principales encontradas en la búsqueda "Carbon nanotubes" y "Methylene blue".

### Información del autor correspondiente

De los 180 artículos obtenidos en la primera búsqueda, nos encontramos con 710 autores involucrados. Analizando estos datos a partir de la ley de Lotka<sup>80</sup>, obtenemos la relación ilustrada en la Figura 26.

Esta ley nos dice que el mayor porcentaje de trabajos está siendo realizado por una cantidad pequeña de autores, en esta primer búsqueda 11 trabajos son de un mismo autor y otros 610 autores solo contribuyen con uno de ellos.

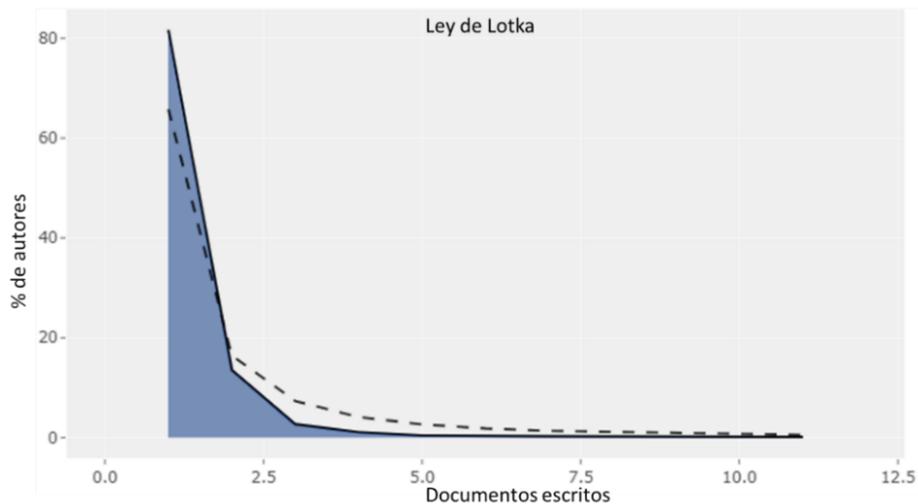


Figura 26. Ley de Lotka aplicada a la búsqueda: "carbon nanotubes" and "methylene blue".

### Relación entre los artículos

A partir de esta primera búsqueda, fueron seleccionados los artículos con mayor relación a las palabras establecidas y al tema, los cuales fueron analizados con la herramienta Connected Papers<sup>77</sup>. Esta selección se llevó a cabo después de leer los artículos obtenidos en la búsqueda, y con ayuda de la información obtenida en este primer análisis y los criterios de inclusión y exclusión.

Con esta herramienta generamos un gráfico (Figura 27) con artículos relacionados con la búsqueda, los cuales están ordenados según su similitud. Eso significa que incluso los artículos que no se citan directamente entre sí pueden estar fuertemente conectados y posicionados muy cerca. Además de que nos permite darles un seguimiento a las investigaciones posteriores a los artículos relevantes.

Las métricas de similitud utilizadas en la herramienta se basan en los conceptos de Co-cita y acoplamiento bibliográfico. Según esta medida, se presume que dos artículos que tienen citas y referencias muy superpuestas tienen una mayor probabilidad de tratar un tema relacionado.

A partir de este gráfico, obtenemos más artículos que con la misma estrategia establecida, nos lleva a una segunda selección de artículos.

## Análisis de palabras sobresalientes

Aplicar la bibliometría a las palabras clave de los artículos es importante ya que las palabras clave puede detectar potencialmente los temas de investigación de tendencia tanto en la actualidad como en el pasado.

Las palabras que se presentan en la Figura 28, son derivadas de la primera búsqueda que se llevó a cabo y de las primeras palabras clave que propuse y nos permiten ir especializando más nuestra búsqueda.

Además, el análisis bibliométrico de palabras clave puede responder a varias preguntas interesantes, como los temas de investigación relacionados con la búsqueda, los más frecuentes o populares, y relevancia a lo largo del tiempo.

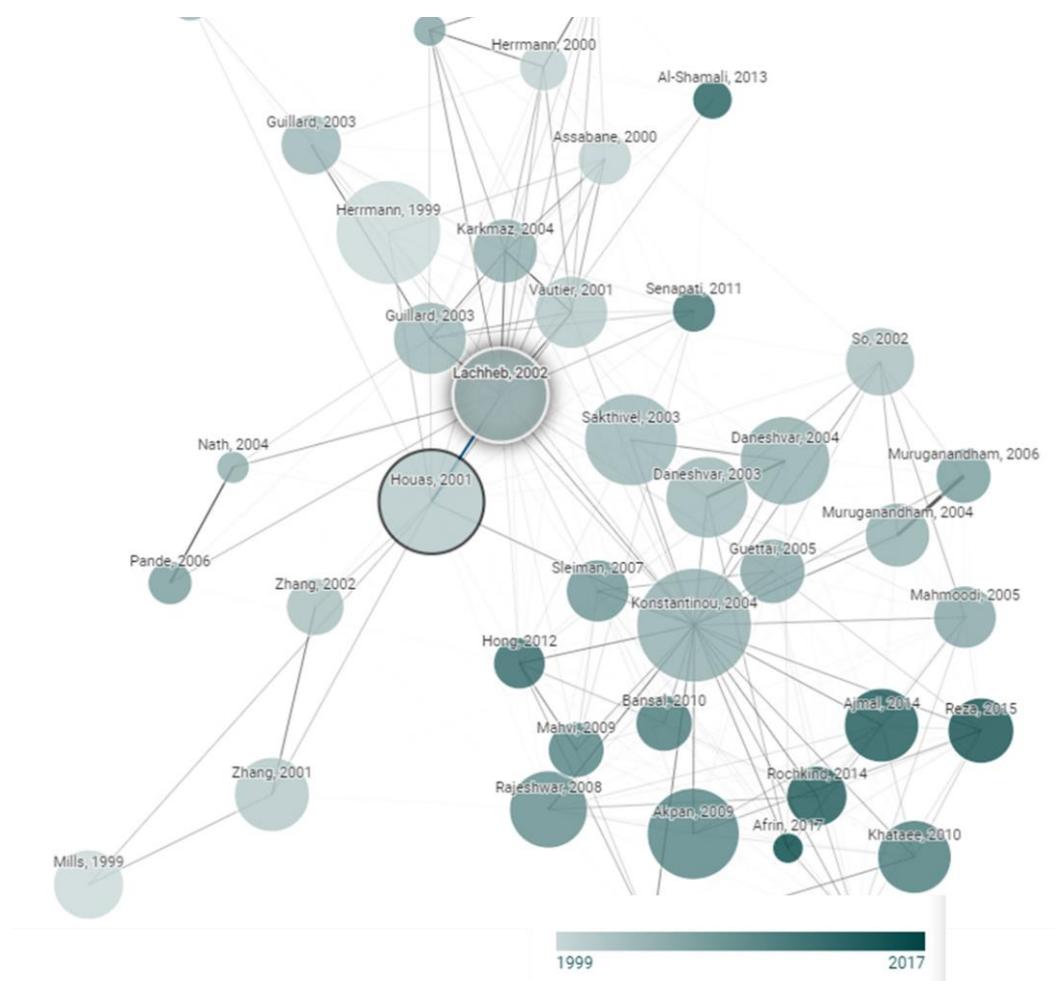


Figura 27. Gráfico obtenido con Connected Papers de la búsqueda de artículos en común de “carbon nanotubes” y “methylene blue”.

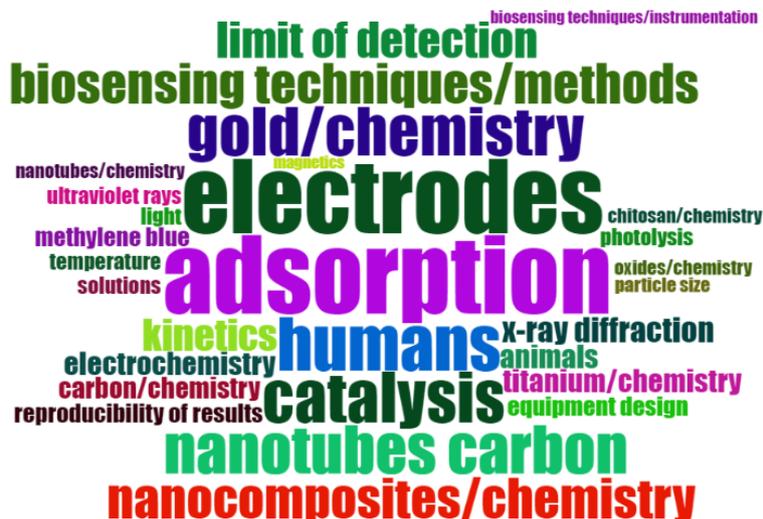


Figura 28. Nube de palabras originada de la búsqueda "carbon nanotubes" and "methylene blue" a través de rstudio y biblioshiny.

En esta primera búsqueda las 5 palabras más relevantes (Figura 29) son “Química de los nanotubos de carbono”, “Adsorción”, “Química del azul de metileno”, “Electrodos” y “Humanos”. A partir de esta búsqueda y estas palabras, planteamos búsquedas futuras y requisitos para la selección de artículos relevantes.

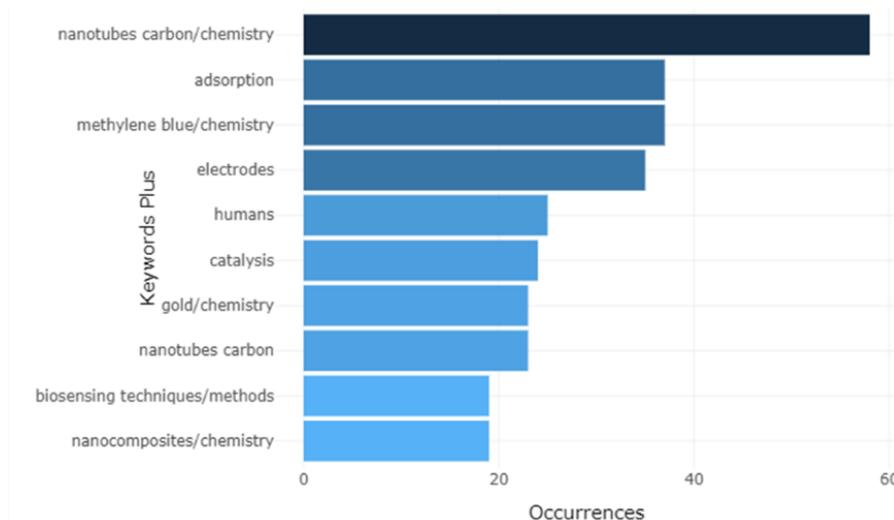


Figura 29. Palabras más relevantes en los 180 artículos de la primera búsqueda a través de rstudio y biblioshiny.

## 5.2. Búsqueda: "carbon nanotubes or CNT" and "photocatalysis"

En esta segunda búsqueda realizada en Pubmed con las palabras “nanotubos de carbono” y “fotocatálisis” obtuvimos 139 resultados relacionados al tema. En esta búsqueda se consideran artículos desde octubre del 2001 hasta abril de 2021 (Figura 30).

Las palabras clave para esta búsqueda fueron propuestas desde el diseño del análisis y son independientes a las obtenidas en la búsqueda anterior.

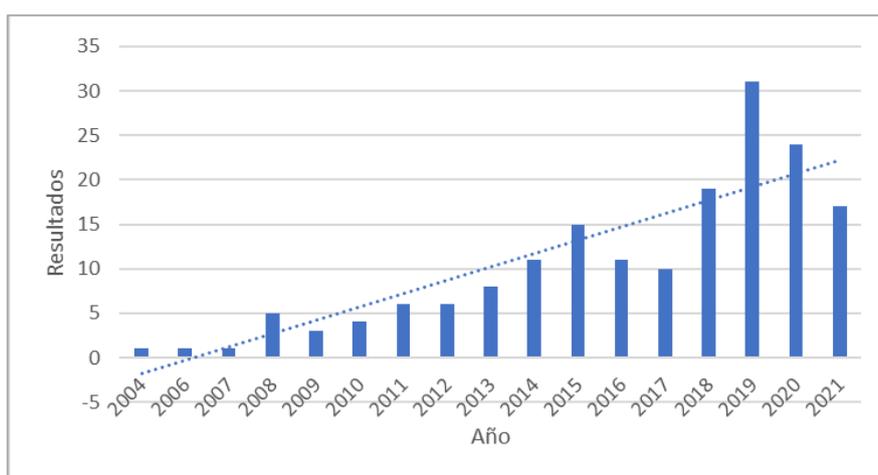


Figura 30. Resultados por año a partir de la búsqueda de "carbon nanotubes" y "photocatalysis" en PubMed.

La mayor parte de estos artículos provienen de 4 países en particular, esto nos permitirá establecer una relación con parámetros y situaciones sociales más adelante. Los países (Figura 31) con la mayor producción científica en esta búsqueda son China (69.50%), Japón (11.8%), EUA (9.6%) y España (6.4%).

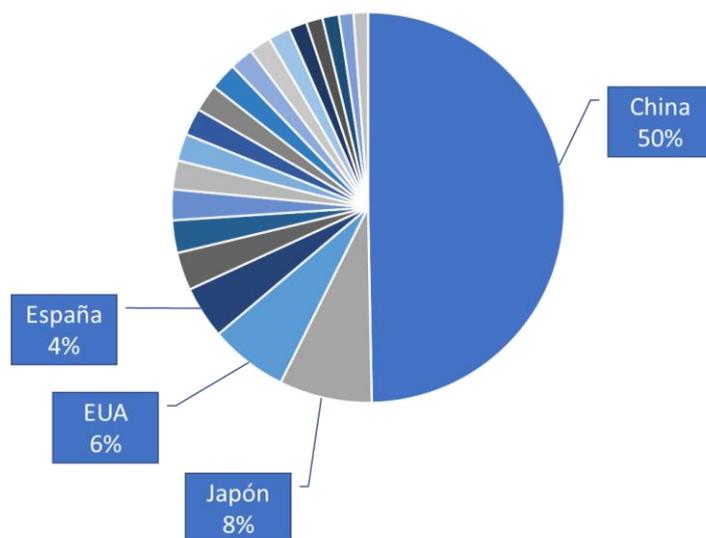


Figura 31. Producción científica por país de la búsqueda de "carbon nanotubes" y "photocatalysis".

### Información del autor correspondiente

De los 139 artículos obtenidos, nos encontramos con 683 autores involucrados. Analizando estos datos a partir de la ley de Lotka<sup>80</sup>, vemos que 6 trabajos son de un mismo autor y otros 600 autores solo contribuyen con uno de ellos, como lo ilustra la Figura 32.

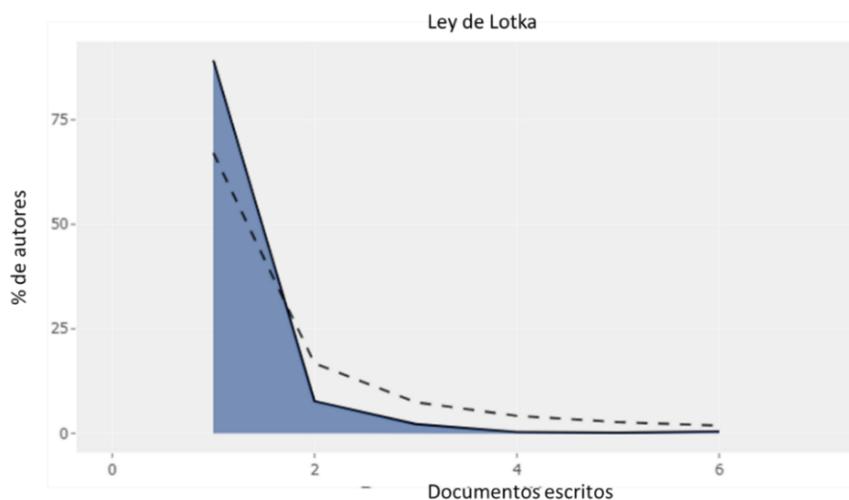


Figura 32. Ley de Lotka aplicada a la búsqueda "carbon nanotubes" y "photocatalysis".

### Relación entre los artículos

Con la búsqueda de "nanotubos de carbono" y "fotocatálisis", seleccionamos los artículos de mayor relevancia para la búsqueda, una vez más esta selección se

llevó a cabo después de leer los artículos obtenidos en la búsqueda, y con ayuda de la información obtenida en este primer análisis y los criterios de inclusión y exclusión, y generamos el gráfico de relación de artículos (Figura 33).

Con esta herramienta podemos recaudar más información y empezar a ver una relación con otros ámbitos.

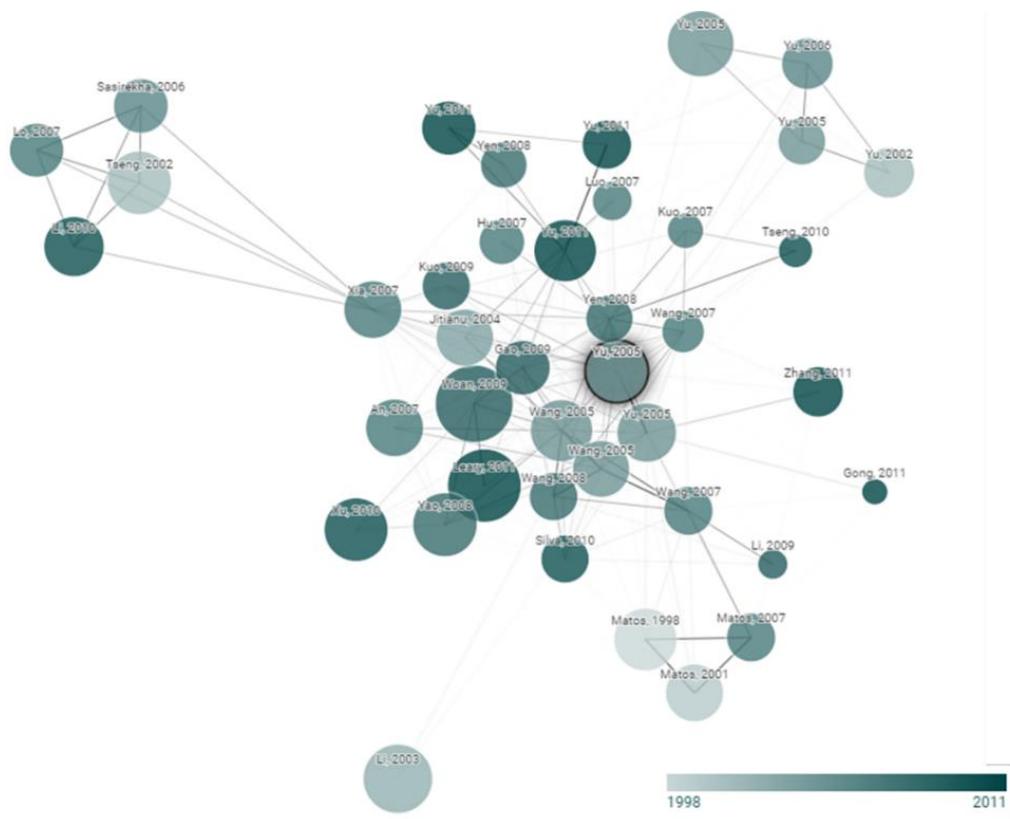


Figura 33. Gráfico generado con la herramienta *connected papers* para "carbon nanotubes" y "photocatalysis", mostrando la relación entre los artículos seleccionados.

### **Análisis de palabras sobresalientes**

Al aplicar la bibliometría a las palabras clave en esta búsqueda nos encontramos con que las palabras clave (Figura 34) pueden detectar los temas de investigación de tendencias relacionados a nuestro tema principal.

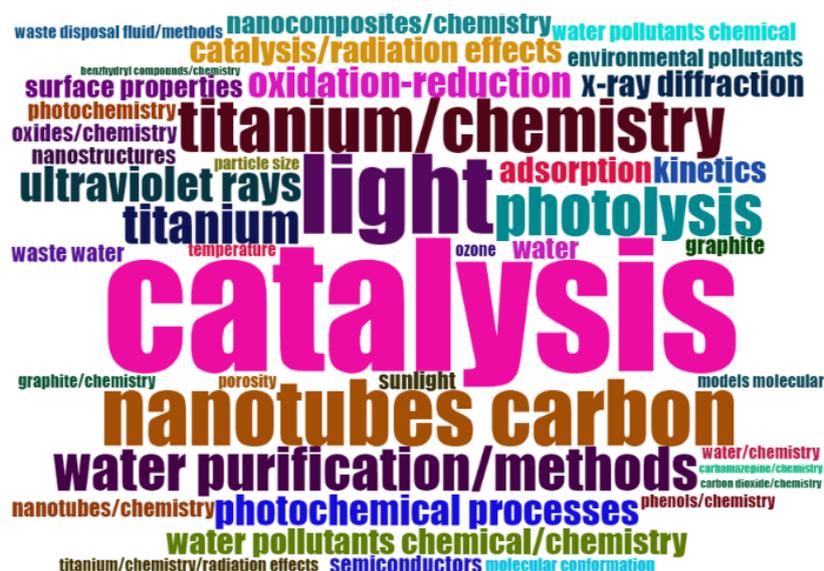


Figura 34. Nube de palabras obtenidas en la búsqueda "carbon nanotubes" y "photocatalysis".

A partir de estas palabras podemos relacionar el tema principal con cuestiones sociales de relevancia actual, como la importancia de la remediación ambiental y los métodos de purificación del agua. Entre estas palabras (Figura 32) nos encontramos con 5 relevantes, "catálisis", "luz", "nanotubos de carbono", "química de los nanotubos de carbono" y "química del titanio".

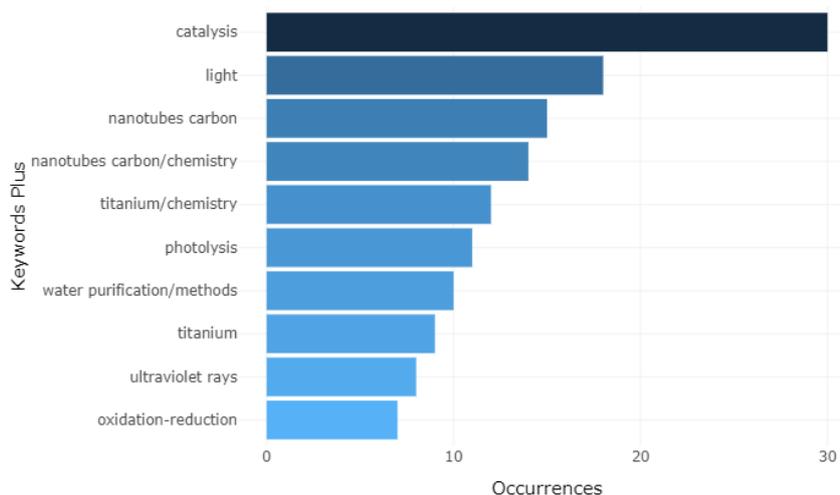


Figura 35. Palabras más relevantes relacionadas a la búsqueda "carbon nanotubes" y "photocatalysis".

### 5.3. Análisis de los datos obtenidos

Al analizar los datos establecidos en las búsquedas anteriores, podemos observar características y cambios importantes en los resultados de la base de datos de PubMed.

En la búsqueda que se llevó a cabo en el año 2020 (para las palabras “carbon nanotubes” and “methylene blue”) encontramos 163 artículos mientras que en 2021 encontramos 180, y vemos una línea de tendencia que va en aumento (Figura 23).

La disminución del año 2020 en la producción científica relacionada con estos temas se ve justificada por el incremento en la producción científica que relaciona a los nanotubos de carbono y su posible uso contra el virus de SARS-CoV-2, que en el año 2020 tuvo una cantidad de resultados de 2080 artículos.

Para el año 2021, nos encontramos con un aumento en la producción científica de estos temas (nanotubos de carbono y tintas orgánicas), al igual que en “remediación ambiental” y “remediación del agua”, ilustrado en la Figura 36.

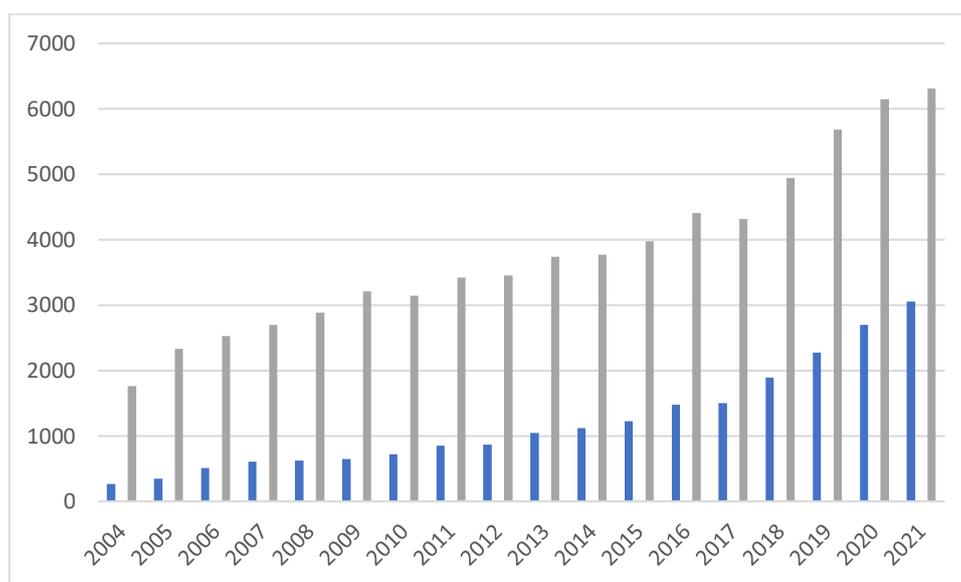


Figura 36. Resultados por año de las búsquedas “water remediation” (en azul) y “environmental remediation” (en gris). En ambos casos vemos un aumento para el año 2021.

A través de la herramienta Connected Papers<sup>77</sup> encontramos que la relación entre las palabras “remediación ambiental” y “remediación del agua”, y “azul de metileno” encontramos que este colorante y otros de la misma naturaleza orgánica están siendo utilizados en estrategias contra el virus SARS-CoV-2<sup>81</sup> de

una manera que tiene como consecuencia la afección del ambiente. Por consiguiente, la tendencia esperada debería ser un incremento aún más notorio en los artículos de remediación ambiental y la remoción de estas tintas.

Otro parámetro interesante es la producción científica por país al hacer la relación con los principales países productores de textiles nos encontramos con que los principales en ambos ámbitos coinciden (China, EUA e India)<sup>82</sup>.

## 5.4. Aplicaciones actuales

A partir de la información obtenida en el estudio bibliométrico, se llevó a cabo una selección de los artículos que presentaban las aplicaciones más relevantes a la búsqueda, como la remoción de tintas, su adsorción y fotodegradación con materiales de carbono, resumidas en la Tabla 10.

<b>Autores</b>	<b>Título</b>	<b>Palabras clave pertenecientes a los artículos</b>	<b>Contaminante</b>	<b>Material adsorbente</b>	<b>Ref.</b>
Yanhui Li, Qiuju Du, Tonghao Liu, Xianjia Peng, Junjie Wang, Jiankun Sun, Yonghao Wang, Shaoling Wu, Zonghua Wang, Yanzhi Xia, Linhua Xia	Estudio comparativo de la adsorción de colorante azul de metileno en nanotubos de carbón activado, óxido de grafeno y carbono	Carbón activado; Óxido de grafeno; Nanotubos de carbono; Adsorción; Teñir	Azul de metileno	Nanotubos de Carbono	83
				Oxido de grafeno	
				Carbón activado	
Nagarethinam Kannan, Mariappan Meenakshi Sundaram	Cinética y mecanismo de eliminación del azul de metileno por adsorción en varios carbonos: un estudio comparativo	Adsorción; Azul de metileno; Carbones activados: comerciales y preparados de forma autóctona; Isotermas de Freundlich y Langmuirz	Azul de metileno	Carbón activado, carbon vegetal de bambú, carbón activado de concha de coco, Carbón de cáscara de maní	84

Yunjin Yao, Feifei Xu, Ming Chen, Zhongxiao Xu, Zhiwen Zhu	Comportamiento de adsorción del azul de metileno en nanotubos de carbono	Adsorción, Nanotubo de carbono, Isoterma, Azul de metileno, Termodinámica	Azul de metileno	Nanotubos de Carbono	85
Cai-Hong Liu, Jun-Jie Li, Hao-Li Zhang, Bing- Rui Li, Yun Guo	Interacción dependiente de la estructura entre los colorantes orgánicos y los nanotubos de carbono	Nanotubo de carbono; Funcionalización de la pared lateral; Colorante orgánico; Interacciones no covalentes	Naranja Acridina, Naranja Xylenol, Alizarin Rojo	Nanotubos de Carbono	86
Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard , Jean-Marie Herrmann	Mecanismo de degradación fotocatalítica del azul de metileno en agua	Titania; Fotocatálisis; Degradación fotocatalítica; Tintes; Azul de metileno; Decoloración del agua; Purificación de agua; Total mineralización	Azul de metileno	Nanotubos de Carbono	87

Tabla 10. Resumen de aplicaciones a analizar.

Las aplicaciones que predominan en estas referencias son:

**a) Estudio comparativo de la adsorción de colorante azul de metileno en nanotubos de carbón activado, óxido de grafeno y carbono**

Los autores<sup>83</sup> de esta publicación del año 2013 en la revista “Chemical Engineering Research and Design” llevaron a cabo una comparación de la adsorción del azul de metileno entre distintos materiales adsorbentes con la finalidad de utilizarlos en aplicaciones de remediación ambiental. En este trabajo realizaron experimentos enfocados en la medición de la capacidad de adsorción de los materiales, el efecto que el pH tiene sobre ellos y sus correspondientes estudios cinéticos.

Los materiales adsorbentes fueron preparados a través de los siguientes métodos:

- El carbón activado (AC) fue preparado, a partir de la ulva prolifera, también conocida como *Enteromorpha prolifera*, la cual es una especie de alga marina<sup>88</sup> que, en los últimos años, principalmente en China, ha sido estudiada por sus beneficios económicos y sus excelentes propiedades como material adsorbente, sobre todo para metales pesados. Esto último se debe a la estructura tan peculiar de sus paredes celulares, ya que contienen grupos funcionales como amino, hidroxilo, carbonilo y sulfato, y estos pueden actuar como sitios de unión, *binding sites*, para metales por atracción electrostática<sup>89</sup>.
- Los nanotubos de carbono fueron preparados a partir de la pirólisis catalizada (por nanopartículas de Ni) de metano en un flujo de H y N.
- El óxido de grafeno (GO) fue preparado con grafito expansible usando el método de Hummers modificado<sup>65</sup>.

## Resultados

La morfología y estructura de la superficie de los materiales fueron examinadas con SEM y TEM, la Figura 37 muestra los resultados de estos análisis y vemos que la superficie del CA es áspera y logramos ver una cantidad importante de poros. La hoja de GO es transparente y vemos que su superficie, por otro lado, tiene arrugas y pliegues que se da por el desplazamiento de las mismas hojas.

En cuanto a los nanotubos de carbono, vemos que sus diámetros tienen un promedio de entre 20-40 nm y muestran una alta cantidad de defectos.

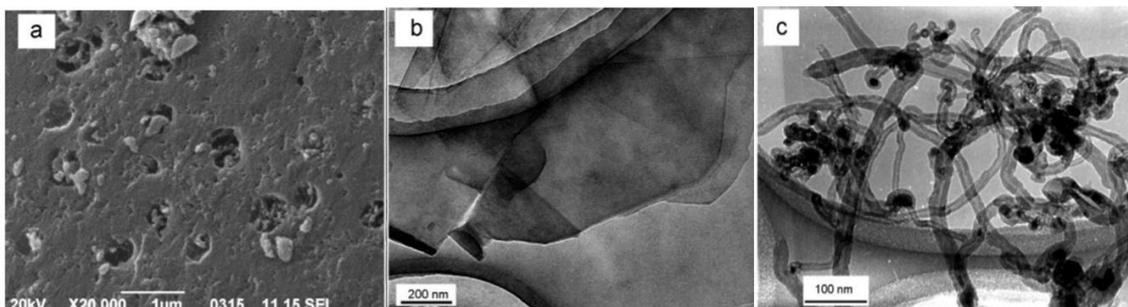


Figura 37. Imagen SEM of CA(a), imágenes TEM de GO (b) y CNTs (c). Tomada y modificada de la referencia [63].

El área superficial de los materiales fue calculada con la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el volumen total de poro ( $V_p$ ) en  $P/P_0 = 0.98$ , donde  $P/P_0$  es la presión relativa a la que el volumen adsorbido es idéntico a la monocapa. Los resultados de estos parámetros se muestran en la Tabla 11.

Los experimentos de adsorción y desorción de  $N_2$  llevados a cabo nos muestran que CA tiene el área superficial ( $S_{BET}$ ) más grande con  $1688 \text{ m}^2/\text{g}$ , un tamaño de poro promedio ( $L$ ) de 2.5 nm que sugiere el CA es un adsorbente de tipo mesoporo.

GO tiene la superficie ( $S_{BET}$ ) más pequeña de los tres materiales ( $32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y menor volumen de poro,  $V_p$ , ( $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Su ancho de poro promedio ( $L$ ) también lo hace pertenecer a la categoría de material adsorbente mesoporoso; los NTC son también parte de esta categoría con un ancho de poro promedio de 12.1 nm.

Material	$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_p (\text{cm}^3/\text{g})$	$L (\text{nm})$
AC	1688	1.04	2.5
GO	32	0.11	17.3
CNT	177	0.54	12.1

Tabla 11. Descripción y caracterización de los materiales de carbono. Tomada y modificada de la referencia [63].

El efecto de la concentración del colorante y del pH de la solución acuosa sobre la adsorción del colorante fueron estudiados a partir experimentos en lote, los cuales son un método experimental en el que se lleva a cabo una serie de

experimentos en los que se va agregando cierta cantidad de soluto a una solución que contiene una concentración específica con una relación sólida/líquida (S/L) específica.

En este caso, la concentración fue de 40 mg/L a 120 mg/L, con etapas de 20 mg/L en cada ocasión, el pH fue de 2 a 9, siendo el valor de cambio 1 a la vez. A estas soluciones con pH y concentración de MB conocidos, se les agregó 25 ml de la solución que contenía los materiales adsorbentes. Para medir la concentración final del colorante, la solución fue medida con espectroscopía de UV-vis, y a partir de la siguiente fórmula, se calculó la capacidad de adsorción de los materiales:

$$\text{Capacidad de adsorción} = \left( \frac{C_o - C_e}{m} \right)$$

*Ecuación 2*

En donde:

$C_o$  es la concentración inicial de MB

$C_e$  es la concentración en equilibrio de MB

V es el volumen de la solución

m es la masa del adsorbente

Para calcular el porcentaje de efectividad de la remoción, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{remoción (\%)} = \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) * 100$$

*Ecuación 3*

Estos datos, fueron utilizados para calcular los isothermas de adsorción, y se ajustaron a los modelos lineales de Freundlich<sup>40</sup> y Langmuir<sup>2</sup>. Los parámetros  $k_F$  y n del modelo de Freundlich,  $q_{max}$  y  $k_L$  del modelo de Langmuir y  $r^2$  fueron determinados y se resumen en la Tabla 12.

El valor de  $r^2$  para el modelo de Freundlich nos sugiere que los datos de este isoterma no se ajustan correctamente al modelo establecido. En el modelo de Langmuir el valor de  $r^2$  nos sugiere que los datos si se pueden ajustar a este modelo, lo que nos da a entender que la adsorción del MB en estos materiales se lleva a cabo formando una monocapa en el material de la matriz.

Adsorbente	Freundlich			Langmuir		
	n	k <sub>F</sub>	r <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	k <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>
AC	3.72	236.23	0.7908	270.27	1.23	0.9958
GO	3.09	114.86	0.9717	243.9	1.32	0.9907
CNTs	2.96	54.03	0.8816	188.68	0.23	0.9904

Tabla 12. Parámetros de los modelos de isoterma de adsorción de Freundlich y Langmuir para MB adsorbido por los adsorbentes CA, GO y CNTs. Tomada y modificada de la referencia [63].

En la Figura 38.a vemos el efecto del pH al comparar el porcentaje de efectividad de remoción en cada pH. Podemos ver que la eficiencia de remoción aumenta conforme el pH aumenta, en un rango de pH de 2 a 9.

La Figura 38.b representa los isotermas de adsorción del azul de metileno en un medio de pH 6 graficando la relación entre la cantidad de colorante adsorbido por unidad de masa de adsorbente. En esta gráfica se ve claramente que las partículas de azul de metileno tienen una mayor afinidad por el carbón activado.

Para evaluar la efectividad de los tres adsorbentes, en la Figura 38.c se presentan las gráficas de la cantidad de MB adsorbido,  $q_t$ , como una función del tiempo y vemos que la adsorción inicial es rápida para todos los adsorbentes, esto se debe a la adsorción de las moléculas en la superficie externa de las partículas. En una segunda etapa se presenta una adsorción lenta, pues las moléculas del adsorbato se difunden en los poros aun disponibles, el cambio en la rapidez se debe a que, en este segundo paso, una cantidad considerable de los poros ya está ocupada por el colorante.

La capacidad de adsorción de CA fue de 263.49 mg/g, la de Go fue de 240.65 mg/g y la de CNTs de 176.02 mg/g.

En resumen, las capacidades de adsorción de estos materiales van en el orden AC>GO>CNTs, y nos indican que la adsorción del azul de metileno en los materiales de carbono no se debe solo a la gran área superficial que estos presentan, sino también a interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  y de atracción electrostática con los cationes y aniones del colorante.

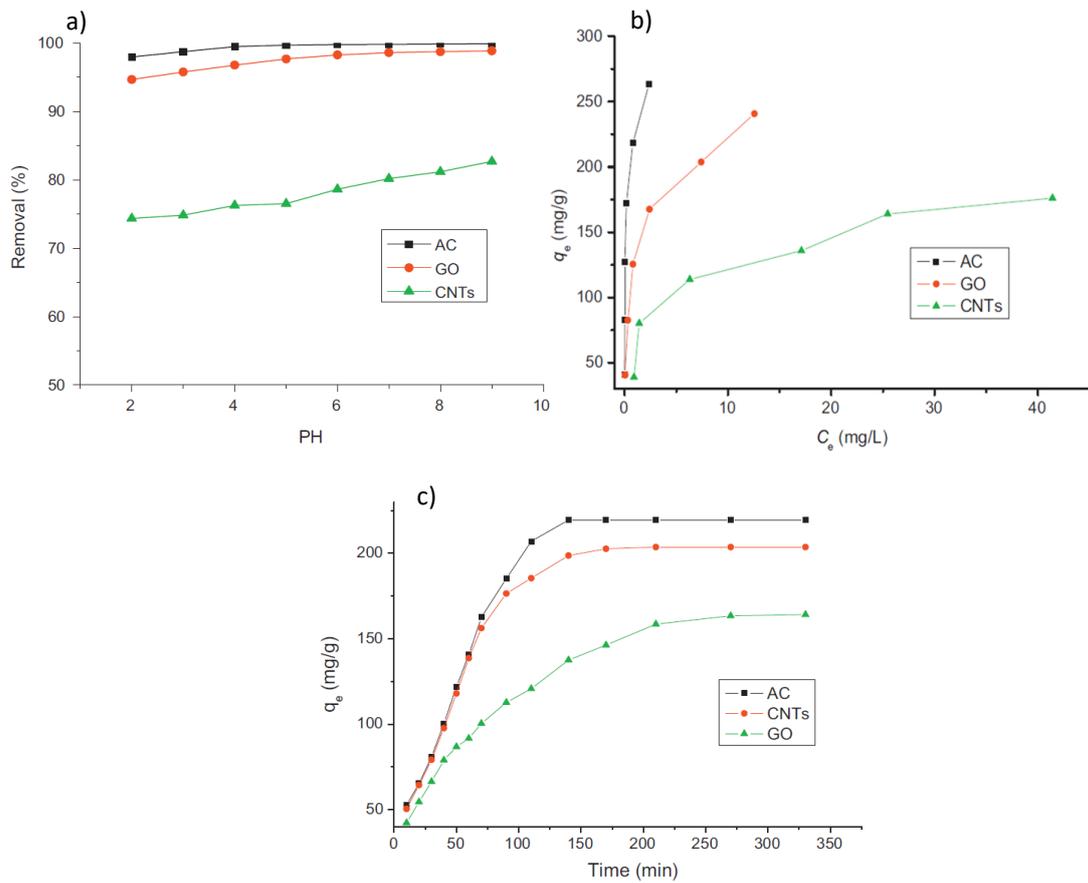


Figura 38. a) Efecto del pH sobre la adsorción del MB en AC, GO y CNTs: tiempo de equilibrio= 5h, dosis=0.5g/l, temperatura=25°C. b) Isotermas de adsorción del azul de metileno en los tres materiales:  $t=5h$ , dosis=0.5 g/l, pH=6.0, temperatura = 25°C. c) Efecto del tiempo de contacto en la adsorción del MB. Tomada de la referencia [63].

**b) Cinética y mecanismo de eliminación del azul de metileno por adsorción en varios carbonos: un estudio comparativo.**

Los autores de esta referencia publicada en el año de 2001 en la revista “Dyes and Pigments”, llevaron a cabo este estudio con el objetivo de estudiar la cinética y mecanismo que sigue la absorción del azul de metileno en carbón activado de distintos materiales predecesores. El CA fue preparado a partir de desechos agrícolas (IPACs) y se compara su capacidad de adsorción en condiciones experimentales optimas.

Este artículo no contiene información sobre los nanotubos de carbono, pero fue seleccionado por dos razones principalmente, la primera es que nos permite seguir estudiando las interacciones entre el carbono y los colorantes, en este caso entre el carbon activado y azul de metileno, y la segunda razón es que podemos utilizar la información y resultados obtenidos para una comparación de costos y efectividad con los nanotubos de carbono.

El carbon activado fue obtenido de las siguientes fuentes:

- CAC: Carbón activado comercial, obtenido en E.Merck, India.

Los siguientes materiales fueron adquiridos localmente, se lavaron, se secaron, se cortaron en trozos pequeños y se secaron nuevamente. Las materias primas se carbonizaron (a 300 °C) y se digirieron al vapor (a 700 °C), se trataron con ácido y se lavaron. Los materiales finalmente se tamizaron a tamaños de partícula discretos. Los diferentes tipos de CA preparados se activaron térmicamente a 120 C durante 1 h en un horno de aire.

- BDC: Carbón de polvo de bambú
- CSC: Carbón de cáscara de coco
- GNSC: Carbón de cáscara de maní
- RHC: Carbón de cáscara de arroz
- SC: Carbón de *straw*

## Estudios de adsorción

El porcentaje de remoción y cantidad adsorbida del colorante (en mg/g) fueron calculadas usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{remoción (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100$$

*Ecuación 4*

$$\text{cantidad adsorbida } (q_e) = \frac{(C_i - C_f)}{m}$$

*Ecuación 5*

Donde:

$C_i$  = Concentración inicial (mg/L)

$C_f$  = Concentración final (mg/L)

Los estudios de adsorción se realizaron en condiciones experimentales diferentes, como la concentración inicial de MB, el tiempo de contacto, la dosis y el pH, para poder evaluar su efecto en este proceso. Los resultados se encuentran en la Tabla 13.

El estudio del efecto de la concentración inicial de colorante sobre el grado de eliminación de MB (en términos de eliminación porcentual) en varios adsorbentes, CAC, BDC, CSC, GNSC, RHC y SC, y los resultados se dan en la Tabla 14.

Se encontró que la eliminación porcentual disminuyó exponencialmente, mientras que la cantidad adsorbida aumentó exponencialmente con el aumento en la concentración inicial de MB. Esto indica que existen reducciones en la adsorción inmediata de solutos, debido a la falta de sitios activos disponibles requeridos para la alta concentración inicial de azul de metileno (MB).

Aunque las capacidades de adsorción de los IAC son menores, aún podrían emplearse como adsorbentes de bajo costo como alternativas al CAC para la eliminación de colorantes en general y MB, en particular.

Variación	[MB] inicial (ppm)	Tiempo de contacto (min)	Dosis (g l <sup>-1</sup> )	pH inicial	Tamaño de partículas IPACs (µm)				
I. Concentración inicial (Ci)									
1.CAC	600-900	35	2	7.2	90				
2.BDC	100-200	35	10						
3.CSC	100-200	35	10						
4.GNSC	100-200	35	10						
5.RHC	200-400	35	10						
6.CAC	200-300	35	10						
II. Tiempo de contacto									
	CAC-600 <sup>a</sup>	5-120	10	7.2	90				
	BDC } CSC } GNSC }					100 <sup>a</sup>			
	RHC } SC }					200 <sup>a</sup>			
III Dosis									
	Condiciones óptimas <sup>a</sup>					35	IPACs = 8-11.6 (CAC = 1-3)	7.2	90
IV pH inicial									
	Condiciones óptimas <sup>a</sup>	35	CAC =2 IPACs = 10	2-10	90				
VI Tamaño de partículas IPACs									
	Condiciones óptimas <sup>a</sup>	35	IPACs = 10	7.2	90-250				

Tabla 13. Condiciones experimentales para los experimentos de adsorción. <sup>a</sup> = C<sub>i</sub>; óptimo se refiere a la concentración inicial de colorante a la que se notó la eliminación máxima de MB. Tomada y modificada de la referencia [64].

## Isotermas de adsorción

Los datos de adsorción fueron analizados y acoplados con las formas lineares de los isotermas de Freundlich y Langmuir con las siguientes ecuaciones:

- Isoterma de Freundlich:

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$$

*Ecuación 6*

Donde:

$q_e$  es la cantidad de colorante adsorbido por cada unidad de masa del material adsorbente (en mg/g).

$\log k_f$  es aproximadamente una medida de la capacidad de adsorción.

$1/n$  es un indicador de la efectividad de la adsorción.

- Isoterma de Langmuir:

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{Q_o b}\right) + \left(\frac{C_e}{Q_o}\right)$$

*Ecuación 7*

Donde:

$q_e$  es la cantidad de colorante adsorbido por cada unidad de masa del material adsorbente (en mg/g).

$C_e$  es la concentración del MB en equilibrio.

$Q_o$  y  $b$  son constantes de Langmuir que nos dan la medida máxima de capacidad de adsorción en la monocapa (en mg/g) y la energía de adsorción (en g/L), respectivamente.

Los resultados de la Tabla 15 muestran los parámetros calculados para estos modelos de isoterma. Los valores del coeficiente de correlación ( $r^2$ ), cercanos a 1, nos indican que estos modelos si pueden ser aplicados a los datos y por lo tanto este que la adsorción en estos materiales se da en forma de monocapa.

AC	Parámetros	Concentración inicial y final (ppm) y porcentaje de remoción											
		[M B]	%	[M B]	%	[M B]	%	[M B]	%	[M B]	%	[M B]	%
CA C	Co	60 0	99.	65 0	99.	70 0	99.	75 0	99.	80 0	99.	85 0	99.
	Ce	29. 9	6	32. 4	5	34. 8	4	37. 3	3	39. 7	2	42. 2	1
BD C	Co	10 0	96.	12 5	95.	15 0	94.	17 5	93.	20 0	93.	22 5	92.
	Ce	3.8	2	5.9	3	8.3	5	10. 7	9	13. 9	1	10. 8	8
CSC	Co	10 0	96. 5	12 5	95. 9	15 0	94. 5	17 5	93. 7	20 0	93. 4		
	Ce	3.5		4.5		6.6		8.8		9.2			
GN SC	Co	10 0	96.	12 5	96.	15 0	94.	17 5	94.	20 0	94.		
	Ce	3.6	4	5.0	0	7.9	7	10. 1	2	12. 0	0		
RH C	Co	20 0	99.	25 0	98.	30 0	98.	35 0	97.	40 0	97.		
	Ce	1.8	1	2.6	9	4.7	4	7.1	9	9.4	6		
SC	Co	20 0	99.	22 5	99.	25 0	99.	27 5	98.	30 0	98.		
	Ce	1.7	2	1.9	1	2.3	0	3.0	8	3.5	6		

Tabla 14. Efecto de la concentración inicial del MB. Los experimentos se llevaron a cabo a 30° C, con un pH inicial de 7.2, con dosis de: CAC=2 g/l, IPACs = 10 g/l, tamaño de partícula: 90 µm, tiempo de contacto: 2-120 minutos y velocidad de 200 rpm. Tomada y modificada de la referencia [64].

Parámetro	CAC	BDC	CSC	GNSC	RHC	SC
<b>Isoterma de Freundlich</b>						
Intercepto	6.737	0.683	0.62	0.698	1.22	1.193
(1/n)	0.288	0.514	0.677	0.524	0.378	0.519
Coefficiente de correlación (r <sup>2</sup> )	0.998	0.999	0.993	0.994	0.995	0.985
<b>Isoterma de Langmuir</b>						
Q <sub>0</sub>	980.3	143.2	277.9	164.9	343.5	472.1
B	0.479	0.12	0.91	0.128	0.358	0.38
Coefficiente de correlación (r <sup>2</sup> )	0.997	0.994	0.948	0.983	0.995	0.991
R <sub>L</sub>	0.001	0.083	0.001	0.072	0.002	0.013

Tabla 15. Parámetros de los estudios de de adsorción de Freundlich y Langmuir, con un pH inicial = 7.4, concentración de CAC = 2g/L, el resto de los CA = 10g/L y del Mb = 200 mg/L. Tomada y modificada de la referencia [64].

Las gráficas de estos isotermas, mostradas en la Figura 39, dan el orden de las capacidades de adsorción en monocapa de estos materiales para MB:

$$BDC < GNSC < CSC < RHC < SC << CAC$$

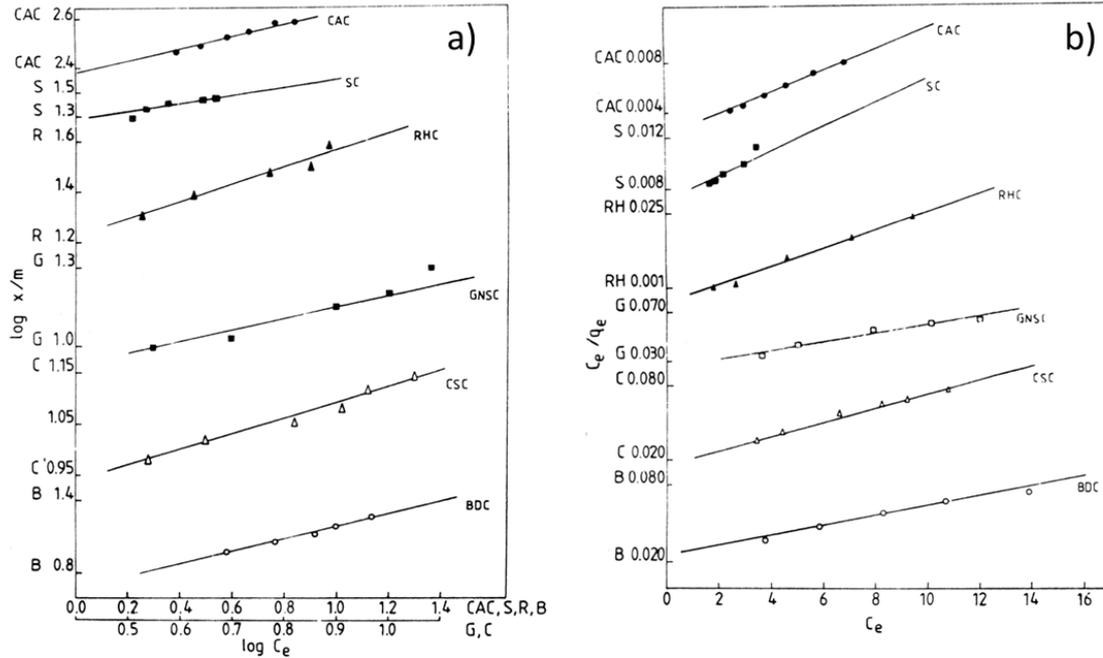


Figura 39. Isotermas de adsorción: a) de Freundlich, b) de Langmuir. Tomada y modificada de la referencia [64].

Entre los materiales, se observa que el SC y el RHC poseen una alta capacidad de adsorción y, por lo tanto, podrían emplearse como adsorbentes de bajo costo como alternativas al CAC, para la eliminación de colorantes en general y MB, en particular. Además, las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser descritas por un factor de separación  $R_L$ ; que se define mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = 1/(1 + b * C_i)$$

*Ecuación 8*

Donde:

$C_i$  es la concentración inicial del colorante  
(en ppm o mg/L)

El valor del factor de separación  $R_L$ , nos indica la naturaleza del proceso de adsorción de la siguiente manera<sup>90</sup> (Tabla 16):

Valor de $R_L$	Naturaleza del proceso de adsorción
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

*Tabla 16. Descripción de las características esenciales del proceso de adsorción a partir del factor de separación  $R_L$  (tomada y modificada de la referencia 90).*

En los resultados de la Tabla 15, vemos que estos materiales toman valores de  $R_L$  en el rango de 0-1, por lo que el proceso de adsorción de estos es favorable.

El mecanismo de adsorción planteado por los autores para la eliminación del tinte por adsorción en estos materiales implica las siguientes etapas:

- i. Migración del colorante de la mayor parte de la solución a la superficie del adsorbente (CA).
- ii. Difusión del colorante a través de la capa límite a la superficie del adsorbente.
- iii. Adsorción del colorante en un sitio activo en la superficie del CA.
- iv. Difusión intrapartícula de colorante en los poros interiores de la partícula de CA.

En resumen, el azul de metileno es adsorbido de manera fuerte a la superficie de los distintos tipos de carbono activado estudiados en este trabajo y también es un proceso rápido, pues el punto de equilibrio se logra aproximadamente a los 35 minutos. El comportamiento de la adsorción se ve descrito por el modelo de Langmuir, lo que indica la formación de una monocapa en la superficie de la matriz.

De allí se concluye que estos materiales pueden ser usados como materiales de bajo costo para la adsorción de colorantes en el tratamiento de aguas, en específico, para la remoción del azul de metileno.

### c) Comportamiento de adsorción del azul de metileno en nanotubos de carbono

En este estudio <sup>85</sup> llevado a cabo en el año 2010 en la revista “Bioresource Technology”, los autores utilizaron nanotubos de carbono para evaluarlos como posibles materiales adsorbentes para la remoción de colorantes catiónicos, en este caso azul de metileno, de una solución acuosa. El objetivo era investigar el efecto de la concentración del MB, de la temperatura y del tiempo de contacto en el proceso de adsorción.

Los nanotubos de carbono se produjeron por deposición química de vapor utilizando el carbono del agrietamiento de acetileno y se emplearon nanopartículas de hierro incrustadas en sílice mesoporosa como catalizador.

La superficie BET de los CNTs fue determinada por isothermas de adsorción (utilizando un analizador de área de superficie Micromeritics ASAP 2020), siendo 160 m<sup>2</sup>/g, el promedio de diámetro de poro 20 nm, y el volumen del poro 0.67 cm<sup>3</sup>/g.

#### Isotermas de adsorción

La cantidad de azul de metileno en el punto de equilibrio  $q_e$  (mg/g) fue calculado con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W}$$

*Ecuación 9*

Donde:

$C_o$  y  $C_e$  (mg/L) son las concentraciones del colorante, en estado líquido

$V$  es el volumen de la solución, en litros (L)

$W$  es la masa del adsorbente usado, en gramos (g)

La concentración del azul de metileno antes y después de la adsorción fue determinada usando un espectrofotómetro ( $\lambda_{max} = 665$  nm).

Las isothermas de adsorción de MB en CNT en 273, 298 y 333 K se muestran en la Figura 40, respectivamente. Los isothermas muestran que el equilibrio de la adsorción de equilibrio aumentó con el aumento de la concentración de MB en

el rango de medición seleccionado. Esto es el resultado del aumento de la fuerza motriz del gradiente de concentración<sup>91</sup>.

En las mismas condiciones, si la concentración de MB en solución fuera mayor, los sitios activos de los CNT estarían rodeados de más iones de MB, y el proceso de adsorción se llevaría a cabo de forma más eficiente.

Por lo tanto, decimos que los valores de  $q_e$  aumentan con el aumento de las concentraciones de MB de equilibrio.

El aumento del equilibrio de adsorción con el aumento de la temperatura indica que la adsorción de los iones de MB en los CNTs tiene una naturaleza endotérmica.

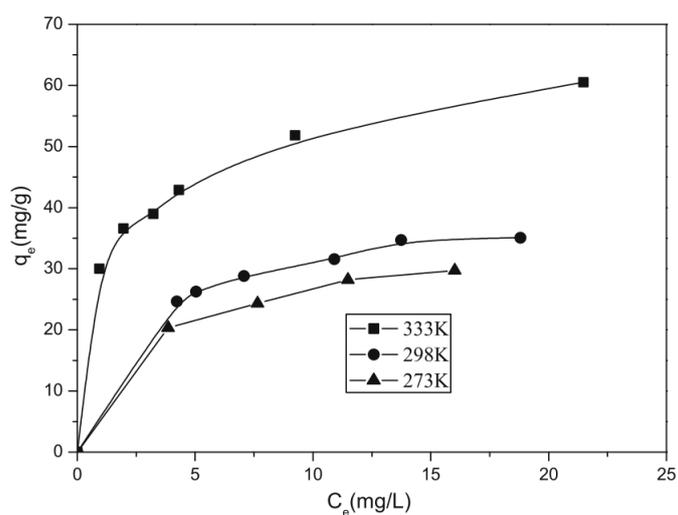


Figura 40. Isotermas de adsorción de MB en NTCs en dependencia a la temperatura. Tomada de la referencia [65].

Los datos del isoterma de adsorción se adaptaron al modelo de Langmuir y de Freundlich, Figura 41.

- Para el isoterma de Langmuir, se utilizó la ecuación:

Donde:

$C_e$  (mg/L) es la concentración en el punto de equilibrio

$q_e$  (mg/g) es el aumento del adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente

$q_0$  es la cte. de Langmuir relacionada a la capacidad de adsorción

$K_L$  Constante de Langmuir relacionada con la tasa de adsorción

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{1}{q_0} + C_e$$

*Ecuación 10*

En la Figura 41.a, vemos la gráfica de  $C_e/q_e$  contra  $C_e$  y se obtuvo una línea recta con pendiente de  $1/q_0$ . A partir de estas gráficas, podemos decir que el isoterma de adsorción de nanotubos de carbono sigue el modelo de Langmuir.

Esto se confirma al calcular la constante de Langmuir ( $K_L$ ), el factor de separación ( $R_L$ ), que como se mencionó en la referencia anterior, nos ayuda a predecir si un sistema de adsorción es favorable o desfavorable, y  $r^2$ , que se presentan en la tabla 17.

El valor de  $R_L$  (0.0712 a 273 K, 0.105 a 298 K y 0.0425 a 333 K) nos dice que este proceso de adsorción se ve favorecido. Y el valor de  $r^2$  (cercano a 1) nos confirma que este proceso es descrito por este modelo.

- El modelo de isoterma de Freundlich:

Este modelo es una relación empírica que describe la adsorción de solutos de un líquido a una superficie sólida, y asume que están involucrados diferentes sitios con varias energías de adsorción. Para este modelo se utilizó la fórmula:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

*Ecuación 11*

Donde:

$q_e$  = cantidad adsorbida en equilibrio

$C_e$  = concentración de equilibrio del MB

$K_F$  = constante de Freundlich, indica la capacidad de adsorción del adsorbente

$n$  = constante de Freundlich, indica cuán favorable es el proceso de adsorción

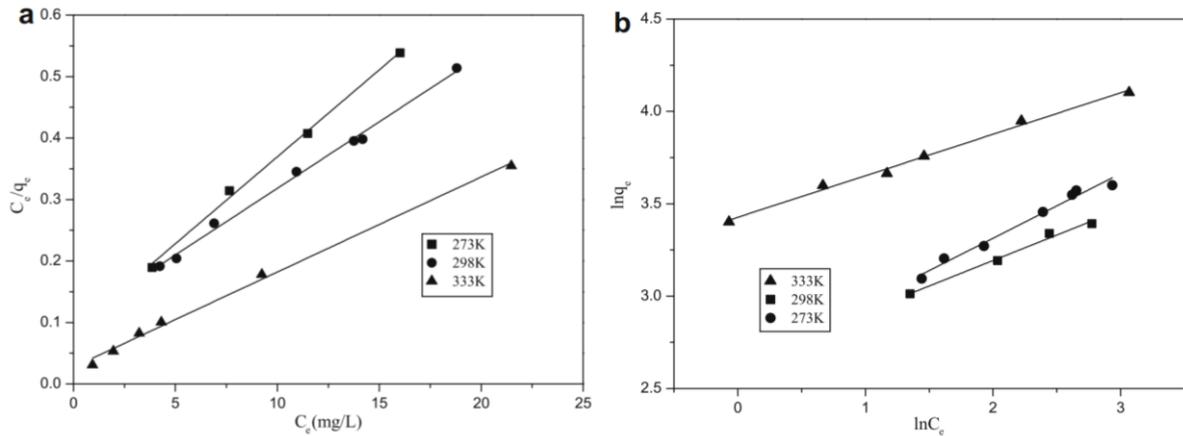


Figura 41. Isothermas de a) Langmuir y b) Freundlich para la adsorción de MB en CNTs a diferentes temperaturas. Tomada de la referencia [65].

Generalmente, se afirma que los valores de  $n$  en el rango 2-10 representan características de adsorción buenas, 1-2 moderadamente difíciles y menos de 1 deficiente. Los nanotubos de carbono son buenos adsorbentes para MB ( $n > 2$ ). La Figura 41.b muestra que la adsorción de MB también sigue la isoterma de Freundlich. Las constantes de Freundlich ( $K_F$  y  $n$ ) se calcularon y se presentan en la Tabla 17.

Isothermas	Parámetros	Temperaturas (K)		
		273	298	333
Langmuir	$q_0$ (mg/g)	35.4	46.2	64.7
	$K_L$ (L/mg)	0.326	0.213	0.564
	$r^2$	0.996	0.995	0.995
	$R_L$	0.0712	0.105	0.0425
Freundlich	$K_F$ (mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	14.0	13.6	30.8
	$n$	3.63	2.86	4.45
	$R^2$	0.984	0.979	0.993

Tabla 17. parámetros de isoterma de adsorción de azul de metileno en CNTs a diferentes temperaturas. Tomada y modificada de la referencia [65].

Anteriormente, algunos investigadores estudiaron varios adsorbentes como cáscaras de trigo<sup>92</sup>, cáscara de arroz<sup>93</sup>, aserrín de palo de rosa indio<sup>94</sup>, polvo de

hoja de neem<sup>95</sup>, pirofilita <sup>96</sup>, desechos de procesamiento de yute<sup>97</sup>, cáscaras de huevo,<sup>98</sup> cenizas<sup>98</sup>, y carbón activado<sup>99</sup> para la eliminación de MB de soluciones acuosas. Mediante la comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los de los trabajos previamente reportados (Tabla 18) sobre las capacidades de adsorción de diversos adsorbentes y carbón activado en solución acuosa para MB se puede afirmar que el uso de nanotubos de carbono para la adsorción de este colorante presenta una gran ventaja, pues como vemos en la Tabla 17, las capacidades de adsorción de los CNT para MB varían en el rango de 35.4–64.7 mg/g.

#### Análisis de cinética

La cinética de adsorción es una curva (o línea) que describe la tasa de retención o liberación de un soluto desde un entorno acuoso a la interfaz de fase sólida a una dosis de adsorbentes, temperatura y pH determinados<sup>100</sup>. Su estudio importante, pues esto nos permite predecir la velocidad a la que se elimina la contaminación de las soluciones acuosas.

<b>Material adsorbente</b>	<b>q<sub>o</sub> (mg/g)</b>	<b>Referencia</b>
Cáscaras de trigo	16.56	92
Cáscaras de arroz	40.58	93
Aserrín de palo de rosa indio	11.8	94
Polvo de hoja de neem	8.76 – 19.61	95
Pirofilita	70.42	96
Desechos de procesamiento de yute	22.47	97
Cáscaras de huevo	0.80 - 0.24	101
Cenizas	13.42	98
Carbón activado	16.56	99
Nanotubos de Carbono	35.4 – 64.7	85

Tabla 18. Capacidades de adsorción previamente informadas de varios adsorbentes para el azul de metileno (tomada y modificada de la referencia 85).

Se sabe que el aumento de la temperatura tiene como consecuencia el aumento en la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato<sup>102</sup> a través de la capa límite externa y en los poros internos de la partícula adsorbente, y que esto se debe a la disminución de la viscosidad de la solución. Por otro lado, el cambio en la temperatura también afecta la capacidad de equilibrio del adsorbente para un adsorbato en particular.

El efecto de la temperatura en la tasa de adsorción de MB en los CNT se investigó a 273, 298 y 333 K, los resultados se muestran en la figura 42. La capacidad de adsorción de 90 minutos a 273, 298 y 333 K fue de 26.14, 27.73 y 41.63 mg/g, respectivamente.

La adsorción inicial es considerada como rápida (tiempo de contacto < 45 min) rápida, y luego disminuye su velocidad. Esto es esperado y se explica porque un gran número de sitios de superficie vacantes estaba disponible para su adsorción durante la etapa inicial, y luego, los sitios de superficie vacantes restantes eran difíciles de ocupar debido a las fuerzas repulsivas entre las moléculas de colorante en los CNT y el resto del colorante en solución<sup>103</sup>.

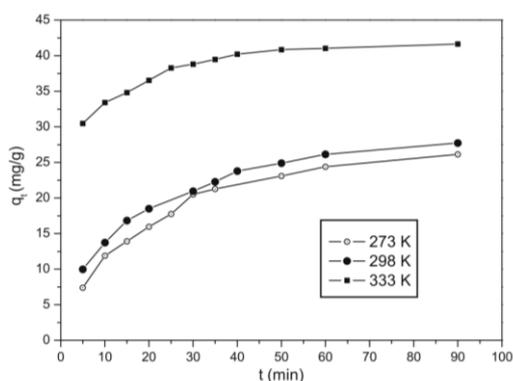


Figura 42. Análisis cinético del efecto de la temperatura con MB = 20 mg/l, CNTs = 15 mg y pH 7.0 (tomada de la referencia 85).

#### d) Interacción dependiente de la estructura entre los colorantes orgánicos y los nanotubos de carbono

Los autores de este artículo<sup>86</sup> publicado en el año 2008 en la revista “Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects” se enfocaron en el estudio de la unión no-covalente de una serie de colorantes orgánicos aromáticos en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) que fueron comprados en Shenzhen Nanotech Port Ltd.

En la Figura 43 se presentan las estructuras de los colorantes utilizados en este estudio. La comparación entre estas moléculas hace posible la evaluación de los efectos de varios factores sobre la adsorción de colorantes en la superficie de los nanotubos de carbono, esto es relevante aun cuando no fue estudiado el azul de metilo debido a que este colorante solamente está siendo utilizado como un modelo, además nos presenta un enfoque distinto a los antes planteados pues este trabajo no solo demuestra un método simple y efectivo para funcionalizar las paredes laterales de los nanotubos de carbono, sino que también da una idea del mecanismo de adsorción entre los nanotubos de carbono y las moléculas aromáticas.

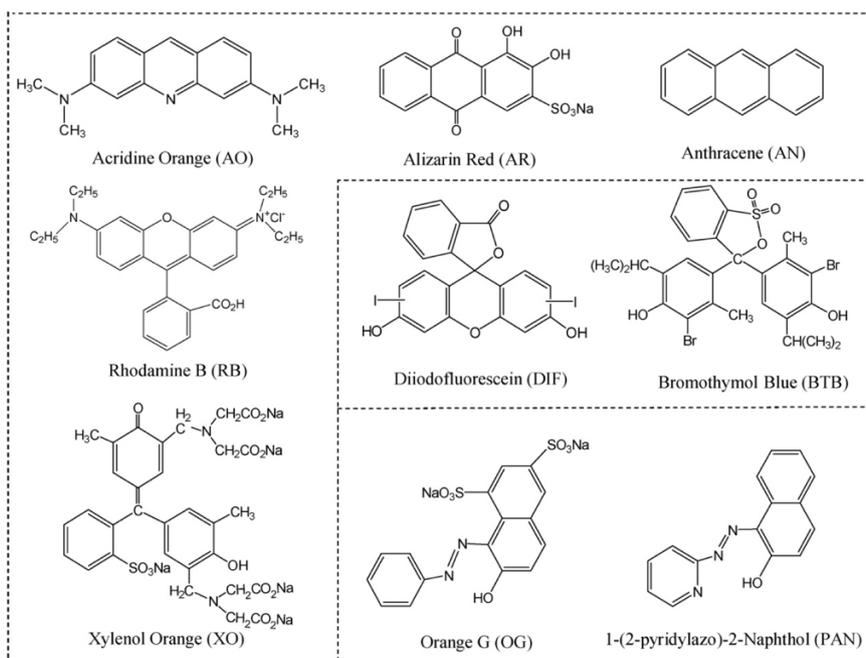


Figura 43. Nombres y estructuras de las moléculas de colorantes estudiados como adsorbatos: naranja acridina (AO); alizarion rojo (AR); antraceno (AN); rodamina B (RB); diyodofluoresceína (DIF); azul de bromotimol (BTB); xilenol naranja (XO); Naranja G (OG) y 1-(2-pyridylazi)-2-naphtol (PAN). Tomadas de la referencia [ 66].

Las moléculas estudiadas fueron clasificadas en tres categorías según sus morfologías y puntos a estudiar:

- El AO, AN, AR, RB y XO son moléculas planas o pseudo-planas.
- El DIF y el BTB son moléculas no planas.
- OG y PAN que permiten el estudio de las interacciones entre el grupo azo y los nanotubos de carbono.

Por otro lado, las moléculas también pueden ser clasificadas también en tres grupos de acuerdo con las cargas que tienen en solventes proticos:

- AO adquiere una carga positiva.
- AR, OG y XO adquieren varias cargas negativas.
- AN, DIF, BTB y PAN son moléculas neutras.

De acuerdo con estas categorías, es posible investigar el papel de las fuerzas electrostáticas en la interacción de colorantes con nanotubos de carbono.

Los experimentos de modificación se llevaron a cabo de la siguiente manera, los colorantes fueron disueltos en diferentes disolventes según su solubilidad:

- AO, AR, RB, OG y XO se disolvieron en agua
- AO, AR, DIF, BTB, PAN y OG en etanol
- AN en THF.

Los MWNT comprados se purificaron en un 37% de HCl antes de su uso y se agregaron a las soluciones de colorantes. Se sonicaron las soluciones durante al menos 12 h para alcanzar una adsorción máxima.

Caracterización de los nanotubos de carbono funcionalizados con colorantes

La Figura 44, muestra imágenes TEM de los MWNTs antes y después de la modificación en la solución del colorante. Las imágenes TEM muestran que la mayoría de los nanotubos no modificados están enredados en bundles o agregaciones. La funcionalización usando colorantes redujo significativamente la cantidad de enredamiento en los MWNTs.

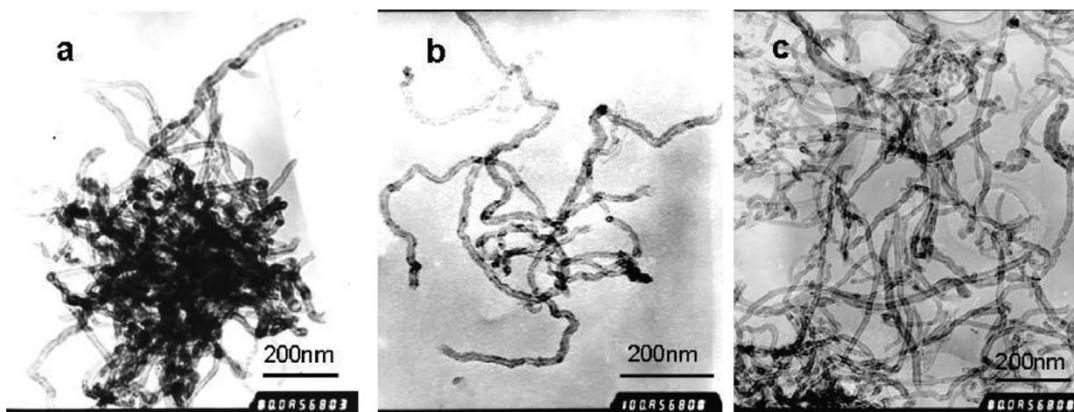


Figura 44 Imágenes TEM de los MWNTs estudiados: a) antes de ser modificados, b) modificados por DIF y c) modificados por AR. Tomadas de la referencia [ 66].

### Factores que afectan la adsorción

En general, las cantidades de adsorción de colorantes en los MWNT reflejan la fuerza relativa de sus interacciones. Estas cantidades de las moléculas orgánicas adsorbidas en los MWNT se calcularon a partir de sus espectros UV-visible.

Los radios de adsorción de los colorantes adsorbidos en los MWNTs están enlistados en la Tabla 19, donde vemos que la cantidad adsorbida de los colorantes (disueltos en agua) va en el siguiente orden:

$$AO > AR > RB > XO > OG$$

En los colorantes disueltos en etanol, el orden de adsorción es:

$$AO > AR > PAN > BTB > OE > DIF$$

		AO	AR	RB	XO	OG		
<sup>a</sup> Radio de masa		0.70	0.114	0.14	0.22	0.11		
<sup>b</sup> N <sub>D</sub> /M <sub>CNT</sub> (10 <sup>-3</sup> mol/g)		2.31	0.316	0.292	0.285	0.243		
		<b>AN<sup>c</sup></b>	<b>AO</b>	<b>AR</b>	<b>PAN</b>	<b>OG</b>	<b>BTB</b>	<b>DIF</b>
<sup>a</sup> Radio de masa		0.55	0.51	0.12	0.049	0.029	0.083	0.034
<sup>b</sup> N <sub>D</sub> /M <sub>CNT</sub> (10 <sup>-3</sup> mol/g)		3.08	1.68	0.333	0.20	0.06441	0.133	0.0582

Tabla 19. Cantidad adsorbida de los tintes en los MWCNTs en agua (arriba) y etanol (abajo).

<sup>a</sup> El radio de masa es el radio entre la cantidad adsorbida y la cantidad de MWCNTsT.

<sup>b</sup> ND/MCNT es el radio entre el valor molar del adsorbate y el valor de la masa usada de MCCNTs.

<sup>c</sup> El solvente usado es THF. Tomado de la referencia [66].

Se puede observar que, en cualquiera de los disolventes, los compuestos planos AO, AR, AN y RB tienen cantidades de adsorción relativamente más altas que las moléculas no planas DIF y BTB. Este resultado ilustra que la morfología molecular es el factor dominante para la unión de colorantes en MWNT y que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  son de los factores principales en la interacción entre los colorantes y los nanotubos.

- Las moléculas planas se aproximan fácilmente a los nanotubos en una conformación cara a cara, la cual es la más favorecida para interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los esqueletos cromóforos aromáticos y los nanotubos.
- Las moléculas no planas se mantienen separadas de los MWNTs debido a restricciones espaciales, lo que resulta en interacciones  $\pi$ - $\pi$  débiles con los nanotubos.

Los resultados de este trabajo nos indican que la adsorción de los colorantes es una estrategia simple y efectiva para la funcionalización de los nanotubos de carbono, además podemos predecir que la adsorción del azul de metileno se ve favorecida pues este colorante cuenta con una estructura plana<sup>104</sup>.

### e) Vía de degradación fotocatalítica del azul de metileno en agua

El propósito de los autores en este artículo<sup>87</sup> del año 2001 en la revista "Applied Catalysis B: Environmental" fue establecer el mecanismo de degradación de un colorante presente en desechos acuosos provenientes de industrias textiles, el colorante elegido como modelo fue el azul de metileno y utilizaron TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador.

Para llevar a cabo este estudio, se utilizaron dos tipos de fotorreactores, primero se introdujeron 20 ml de una solución acuosa de MB ( $C_0=72\mu\text{mol l}^{-1}$ ) al reactor 1 con 50 mg de TiO<sub>2</sub> en polvo (2.5 g/l). En un reactor 2, se introdujeron 2750 ml de solución y 375 mg de TiO<sub>2</sub>. Las degradaciones se llevaron a cabo a 293 K y con tres valores diferentes de pH (3, 6, 9).

Posteriormente, se utilizó un espectrómetro UV/VIS "Safas Monaco 2000" para registrar espectros (en el rango de 190-750 nm) que fueron utilizados para la determinación de la concentración de MB y poder seguir su cinética de desaparición, y la demanda química de oxígeno (DQO) se determinó mediante el uso de un analizador bioblock COD basado en el método de oxidación ácida por dicromato.

#### Degradación fotocatalítica de azul de metileno en agua por TiO<sub>2</sub>/UV

Adsorción del azul de metileno en TiO<sub>2</sub>: En la Figura 45, podemos ver la cinética de adsorción del azul de metileno en TiO<sub>2</sub> en la oscuridad, llevada a cabo en el reactor 1, con diferentes concentraciones iniciales. Podemos ver que estas isothermas se ajustan al modelo de Langmuir con un equilibrio de adsorción alcanzado en 1 h, cualesquiera que sean las concentraciones iniciales.

Tomando el número de moléculas adsorbidas en una concentración final dada, podemos hacer una transformación lineal, que podemos ver en la Figura 46, trazando ( $1/n_{\text{ads}}$ ) como una función de la concentración al equilibrio,  $1/C_e$ .

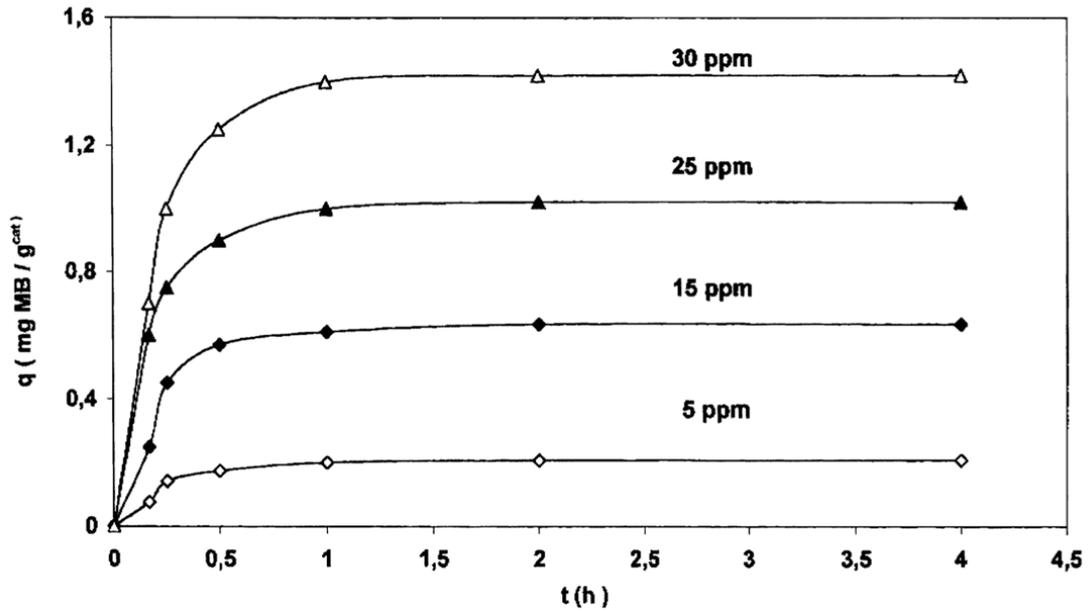


Figura 45. Cinética de adsorción del azul de metileno sobre  $TiO_2$  en la oscuridad. Tomada de la referencia [67].

De acuerdo con el modelo de Langmuir, la fracción de la superficie del adsorbente cubierta por adsorbato,  $\theta$ , varía de la siguiente manera:

Donde:

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n_0} = \frac{KC}{1+KC}$$

Ecuación 12

$n_{ads}$  = cantidad adsorbida

$n_0$  = el número total de sitios de adsorción

$K$  = constante de adsorción del MB

$C$  = concentración MB

Por lo tanto:

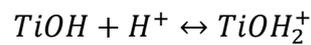
$$\frac{1}{n_{ads}} = \frac{1}{n_0} + \left( \frac{1}{n_0 K} \right) * \frac{1}{C}$$

Ecuación 13

Para calcular esta transformación lineal, se consideró a  $K$  con un valor de  $6.25 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1}$  y que  $n_0$  es  $0.135 \text{ sitios nm}^{-2}$ . El valor de  $K$  es un estándar utilizado en contaminantes orgánicos similares, siempre y cuando sean fácilmente solubles

en agua, el valor de  $n_0$  es igual para el rojo carmín, el cual tiene una estructura similar al azul de metileno con dos anillos aromáticos<sup>105</sup>.

En la Figura 46 podemos ver el efecto del pH sobre la adsorción del azul de metileno en la obscuridad. A un pH bajo (pH=3), más bajo que el point zero charge, el cual es el pH para el cual la carga superficial neta del adsorbente es igual a cero, del  $TiO_2$ , la superficie resulta cargada positivamente, mientras que a un pH > pzc, resulta cargada negativamente de acuerdo con:



*Ecuación 14*



*Ecuación 15*

El azul de metileno tiene una configuración catiónica, por lo que su adsorción se ve favorecida en soluciones alcalinas.

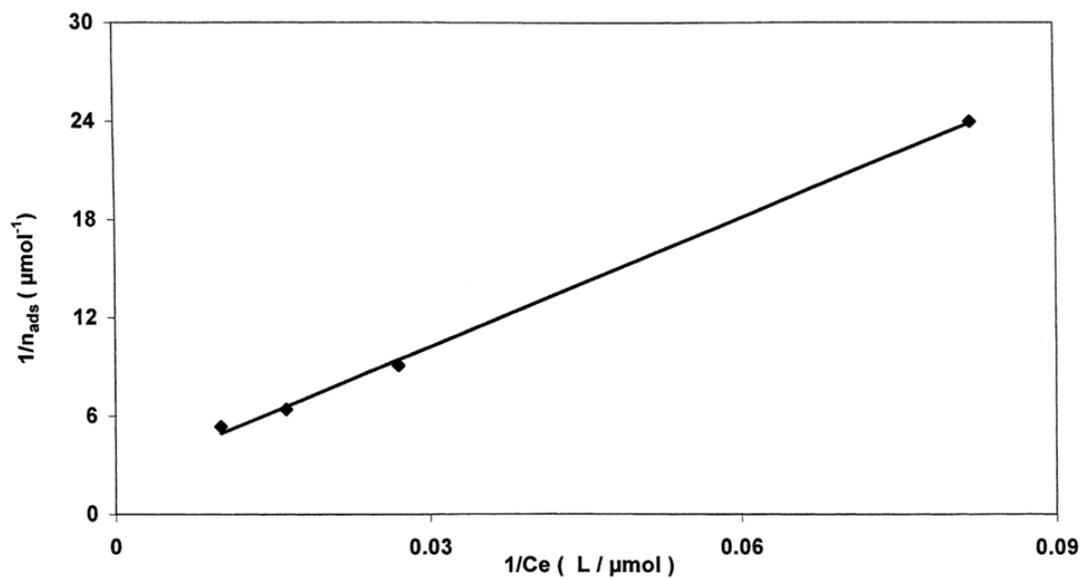


Figura 46. Transformación lineal de Langmuir de la curva presentada en la figura 45. Tomada de la referencia [67].

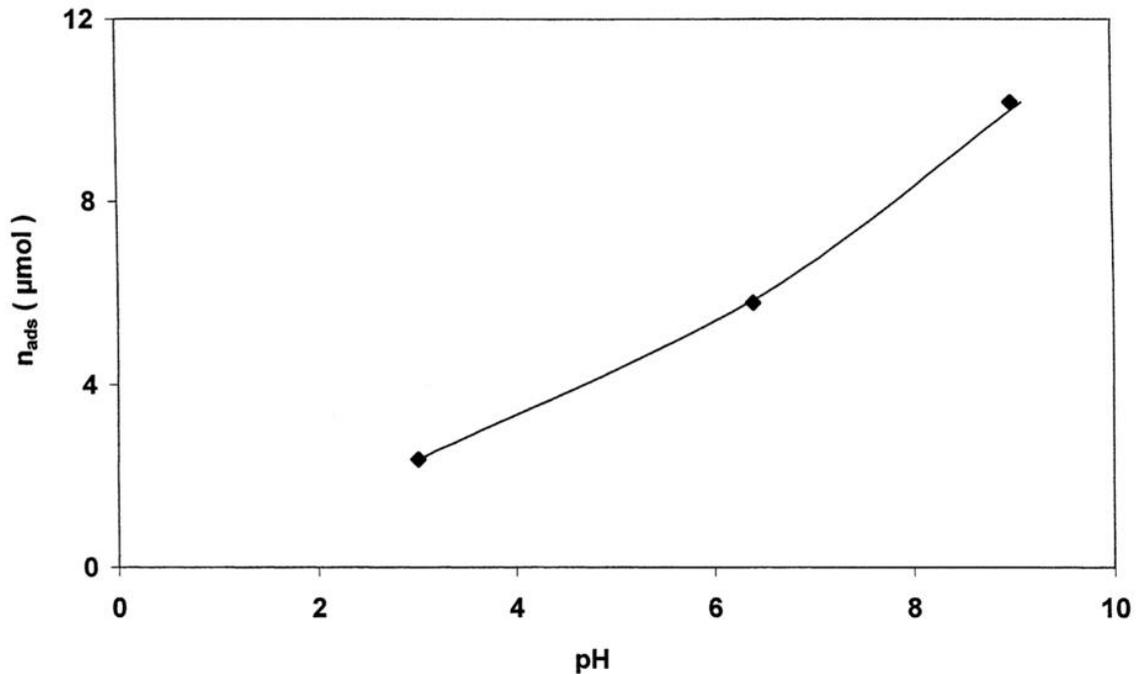


Figura 47. Variaciones en la adsorción del MB por TiO<sub>2</sub> en la oscuridad a diferentes valores de pH.  
Tomada de la referencia [67].

Para obtener información confiable sobre la naturaleza de la degradación fotocatalítica del azul de metileno, fue necesario llevar a cabo estudios (los resultados de estos se presentan en la Figura 48) que excluían la fotólisis directa de esta molécula. Estos experimentos se llevaron a cabo sin TiO<sub>2</sub> en dos rangos diferentes de longitud de onda ( $\lambda \geq 290$  y  $\lambda \geq 340$  nm).

Los dos procesos de fotólisis pueden ser despreciados con respecto a los procesos de fotocatalisis, además de que se confirma la idea de que los colorantes orgánicos, en especial el azul de metileno, puede ser degradado a partir de procesos fotocatalíticos.

En la Figura 48 también vemos la cinética de desaparición del azul de metileno, con un periodo de adsorción en la oscuridad de 90 minutos. La cinética sigue un aparente primer orden similar al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood<sup>106</sup>, con una tasa ( $r$ ) proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente cubierta por adsorbato ( $\theta$ ), que se vuelve proporcional a  $C$  en concentraciones bajas:

$$r = k\theta = \frac{kKC}{1 + KC} \approx kKC = k_{app}C$$

Ecuación 16

La desaparición total del azul de metileno en presencia de TiO<sub>2</sub> requirió de 60 a 120 minutos para  $\lambda \geq 290$  y  $\lambda \geq 340$  nm, respectivamente.

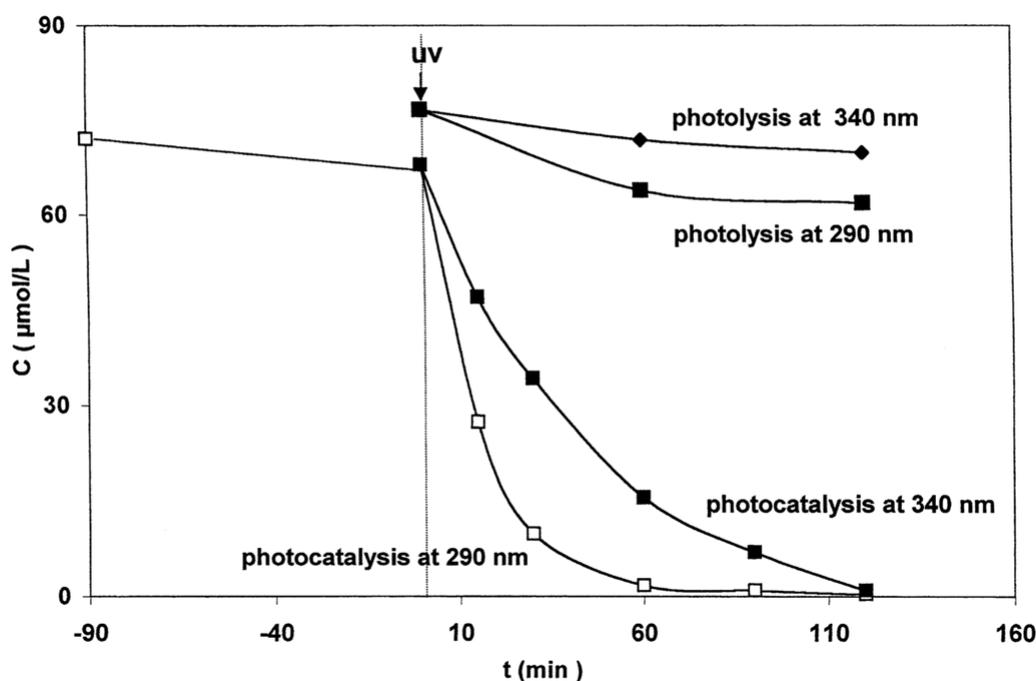
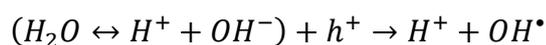


Figura 48. Desaparición del MB por irradiación fotoquímica y por fotocatalisis en presencia de TiO<sub>2</sub> bajo radiación UV a  $\lambda = 290$  nm y  $\lambda = 340$  nm. Tomada de la referencia [67].

Los productos intermediarios, en la Figura 49, generados durante el proceso de degradación fueron analizados por GC/MS y LC/MC.

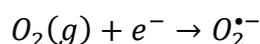
La oxidación fotocatalítica basada en TiO<sub>2</sub> en agua no es selectiva por lo que podemos considerar dos agentes oxidativos: los hoyos h<sup>+</sup> foto-producidos y los radicales OH<sup>•</sup>, que son conocidos como agentes degradantes, no selectivos, activos, y estos pueden ser generados por las siguientes reacciones:

1) Oxidación de agua por hoyos:

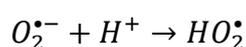


Ecuación 17

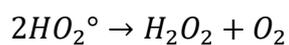
2) Formación transitoria de radicales hidroperóxidos:



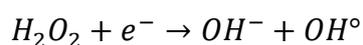
Ecuación 18



Ecuación 19



Ecuación 20



Ecuación 21

En resumen, el azul de metileno fue decolorizado y degradado exitosamente por un proceso con un fotocatalizador basado en TiO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. De ahí se deduce que la fotocatalisis puede descontaminar cuerpos de agua contaminados por este colorante.

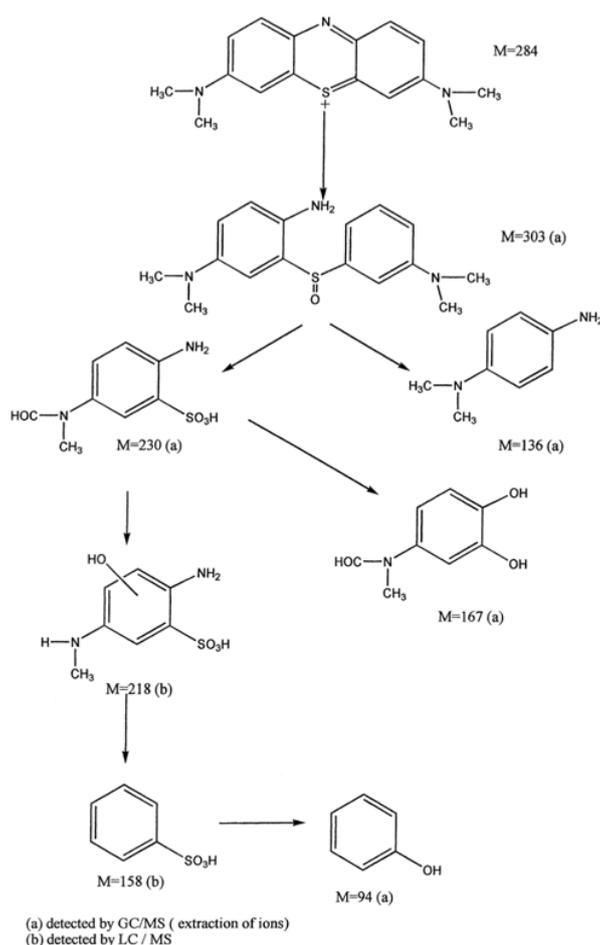


Figura 49. Mecanismo de degradación de MB propuesto. Tomada de la referencia [67].

## 6. Discusión de resultados

Las industrias textiles producen grandes cantidades de desechos líquidos, además durante los procesos de teñido, solo una parte de las moléculas de los tintes que se aplican a los tejidos se fijan sobre ellos y siempre hay una porción que permanece en altas concentraciones en los efluentes textiles<sup>107</sup>. Aproximadamente de 15% a 50 % del colorante no se fija en los textiles durante el proceso de tinción y son liberados en aguas residuales, las cuales son usadas para actividades de agricultura en países en desarrollo<sup>108</sup>.

La presencia de colorantes en el agua es visible desde una cantidad pequeña y esto afecta la cuestión estética, la transparencia y la solubilidad en agua. Además, de que tiene como consecuencia la reducción de la penetración de la luz y disminuye la actividad fotosintética, provocando deficiencia de oxígeno y la afectación a los ciclos biológicos acuáticos<sup>109</sup>.

Muchos de estos colorantes también son altamente venenosos para el ecosistema y mutágenos, lo que significa que pueden tener efectos agudos a crónicos sobre los organismos, dependiendo del tiempo de exposición y la concentración del colorante <sup>108</sup>. En el caso del azul de metileno se ha determinado que en materia sanitaria la exposición a elevadas concentraciones causa aumento del ritmo cardíaco, vómitos, mareos, la cianosis y la necrosis de tejido expuesto, además la mayor parte de los colorantes son mutágenos y/o cancerígenos lo que convierte a este tipo de compuestos en un problema de salud pública<sup>108</sup>.

### 6.1. Adsorción de tintes orgánicos sobre nanotubos de carbono

Una gran variedad de materiales ha sido utilizada con el objetivo de remover y eliminar residuos orgánicos, como los colorantes. Entre estos materiales encontramos la arcilla, zeolitas y carbono activado, por nombrar solo algunos<sup>38</sup>. Sin embargo, existen limitaciones inherentes a los materiales arcillosos como adsorbentes, tales como, su baja capacidad de carga, constantes de unión a

colorantes relativamente bajas y en general, incluyendo al carbon activado, una capacidad de remoción menor a la observada en los nanotubos de carbono.

La tendencia actual es desarrollar nuevos materiales con capacidades de adsorción y eficiencias de eliminación altas<sup>110</sup>. Los nanotubos de carbono presentan un caso importante en esta tendencia, pues al ser estudiados con este objetivo, presentaron una gran capacidad de adsorción de colorantes orgánicos.

Al ser evaluados como materiales adsorbentes para la remoción de azul de metileno en soluciones acuosas, la conclusión fue que la capacidad de adsorción se veía favorecida con el aumento de temperatura y que el isoterma de adsorción se ajustaba al modelo de Langmuir<sup>85</sup>. Además, los análisis termodinámicos indicaron que la adsorción del azul de metileno sobre CNT es endotérmica y espontánea, y que su adsorción ocurre mediante un proceso de fisisorción<sup>111</sup>.

## **6.2. Degradación de los colorantes orgánicos**

Recientemente, los procesos oxidativos avanzados (AOP) como la degradación fotocatalítica<sup>67</sup>, la oxidación catalítica con aire húmedo asistida por microondas<sup>34</sup>, el proceso Fenton<sup>28</sup>, etc. han ganado popularidad debido a sus diversas propiedades y eficiencia para la degradación de contaminantes.

Además, se ve una tendencia creciente en la búsqueda de mejorar las técnicas de tratamiento de los residuos industriales a través de la combinación de las técnicas de tratamiento (adsorción, oxidación, reducción, procesos electroquímicos y biológicos) con los procesos de oxidación avanzados (AOP), especialmente aplicados a la degradación de colorantes<sup>112</sup>.

Entre los métodos de oxidación avanzados (AOP), la fotocatálisis heterogénea aparece como una tecnología destructiva emergente que tiene como consecuencia la mineralización total de la mayoría de los contaminantes orgánicos<sup>70</sup>. Aplicando esta tecnología a la degradación de colorantes nos encontramos con que se han estudiado una gran variedad como azul de metileno, naranja de metilo, y otros más<sup>113</sup>.

### **6.3. Uso de nanotubos de carbono**

Los principales modos de aplicación de los nanotubos son la distribución dispersiva<sup>114</sup>, el uso de membranas basadas en CNT<sup>115</sup> o los compuestos híbridos<sup>116</sup>.

Los CNT están disponibles en diferentes tamaños, formas y tipos, además de que no hay limitaciones para modificarlos, generalmente introduciendo en su superficie algunos grupos funcionales<sup>59</sup>. Tales modificaciones mejoran las interacciones con más sorbatos polares, así como mejoran su dispersividad en el agua, lo que aumenta el área de contacto durante la sorción<sup>117</sup>.

#### **Toxicidad**

Una cuestión importante por considerar es la toxicidad de los nanotubos de carbono<sup>60</sup>, ya que se sabe que la toxicidad de estos, al ser ingeridos, depende de su estado de agregación, longitud, concentración, forma y tiempo de contacto<sup>118</sup>.

Por lo tanto, es importante tomar en cuenta este factor a la hora de implementar el uso de los nanotubos de carbono, ya que vuelve fundamental su recuperación.

#### **Costos**

A pesar de que hay muchas ventajas en el uso de los CNT, su costo sigue siendo una limitación para su amplia aplicación en la purificación del agua, especialmente en comparación con el carbón activado<sup>119</sup>.

El costo de los nanotubos de carbono puede ser un obstáculo importante a la hora de aplicarlos en la remediación ambiental, pues no es comparable al de materiales como la biomasa<sup>64</sup>. La producción a escala industrial con un catalizador natural de los nanotubos de carbono sigue siendo una primera solución a este problema, así como el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple, ya que estos generalmente tienen un costo menor al de los nanotubos de carbono simples<sup>65</sup>.

#### **6.4. Regeneración y vida útil de los nanotubos de carbono**

Un factor importante que surge sobre todo en temas de remediación ambiental es la recuperación y vida útil del material propuesto.

La toxicidad, el costo de los nanotubos e incluso la acumulación de residuos o el deseo de recuperar material adsorbido (por ejemplo, metales valiosos, compuestos orgánicos de las líneas de producción, etc.), vuelve el proceso de recuperación y regeneración fundamental, y por lo tanto debe desarrollarse aún más para permitir que los CNT se reutilicen varias veces.

Entre varios métodos de regeneración, el tratamiento térmico y químico parece ser el más prometedor, debido a la facilidad de llevar a cabo el proceso, para lo cual solo se necesita el equipo adecuado junto con reactivos simples, o sin reactivos.

En el caso de la adsorción y la recuperación de colorantes, incluido el azul de metileno, encontramos varios artículos sobre la regeneración de los CNTs, donde esta se evaluó principalmente en términos de desorción eficiente de colorantes, principalmente con etanol, metanol y agua a diferentes valores de pH<sup>120-122</sup>.

Sin embargo, estos experimentos no fueron completamente exitosos, ya que hubo una disminución ligera en la capacidad de sorción después de aproximadamente diez ciclos, utilizando el método de regeneración térmica<sup>122</sup>.

## 7. Propuesta de solución original

A partir del estudio bibliométrico que se llevó a cabo en esta tesis, se concluye que existe un incremento significativo en la producción científica relacionada a la búsqueda de métodos de remoción de contaminantes aplicados a remediación ambiental y también que la utilización de tintas orgánicas presenta realmente un problema para la sociedad y el ambiente, por lo que la propuesta que se plantea a partir de estos resultados es la utilización de nanotubos de carbono para la adsorción y degradación fotocatalítica de tintas orgánicas, utilizando el azul de metileno como modelo para el estudio de los NTC como fotocatalizador. Esto debido a las cualidades positivas que este nanomaterial presentó a lo largo del análisis bibliométrico presentado anteriormente.

La actividad fotocatalítica de este material puede ser estudiada a partir de la degradación de las tintas, medida con espectroscopía de UV-visible, donde además sería importante estudiar el efecto que el pH, el color del agua, la temperatura y la concentración del colorante tienen sobre este proceso, ya que estos son factores que podrían ser relevantes en la aplicación de este proceso en aguas residuales.

Otro punto importante por estudiar sobre este método propuesto es la cinética que involucra, por lo que es necesario llevar a cabo el análisis y ajuste adecuado a los datos de adsorción y desorción que se obtengan. Este análisis nos va a permitir predecir la velocidad a la que se elimina la contaminación de las soluciones acuosas.

La remoción de colorantes con nanotubos de carbono presenta una capacidad de remoción más alta que otros materiales adsorbentes, incluso del carbono activado, como se presenta en la Tabla 18.

Los nanotubos de carbono pueden llevar a cabo el proceso de fotocatalisis y adsorción debido a características que presentan como su capacidad de formar interacciones  $\pi$ - $\pi$  donante-aceptor de electrones.

La capacidad que tiene la superficie de los nanotubos de carbono de ser modificada, por ejemplo, con nitrógeno, presenta además una oportunidad de mejorar estas capacidades de adsorción y fotodegradación donde se reportan capacidades de adsorción de 95% a 99% y una fotodegradación de 100% <sup>123</sup>.

El estudio del mecanismo de degradación de los colorantes nos puede llevar al diseño de materiales más eficientes o al diseño de colorantes que no terminen en productos tóxicos.

La degradación fotocatalítica de los colorantes está influenciada por varios parámetros, como el pH, la concentración inicial de colorantes y la concentración del adsorbente y la temperatura de reacción<sup>67</sup>, por lo que es relevante llevar a cabo experimentos en lote, donde se estudie el efecto de estos factores para el uso de los nanotubos de carbono como fotocatalizadores.

Para esto, se podría seguir una metodología similar a la de la referencia [<sup>85</sup> (mencionada en la sección de aplicaciones actuales) donde los experimentos de adsorción por lotes se realizaron con variaciones en la concentración inicial de MB de 5 a 40 mg/L y la concentración de CNT de 15 mg y 50 ml. El pH de las muestras se ajustó añadiendo 2 M HCl o 0.5 M NaOH a cada 200 ml de la solución preparada a pH 7. En los experimentos sobre el efecto de la temperatura, la temperatura se mantuvo en 273, 298 y 333 K y el pH se fijó en 7.

Para los estudios de fotocátalisis la metodología de la referencia [<sup>87</sup> (mencionada en la sección de aplicaciones actuales) podría ser utilizada. En esta metodología se plantea el uso de un fotorreactor para el seguimiento de la degradación del azul de metileno.

# Conclusiones

Este trabajo proporciona principalmente una descripción general y una evaluación bibliométrica de la adsorción y fotodegradación de colorantes orgánicos, utilizando el azul de metileno como modelo, con el fin de trazar las tendencias históricas y actuales en las investigaciones sobre el efecto que estos colorantes tienen sobre el medio ambiente, su remoción y degradación utilizando nanomateriales para cumplir este objetivo

En este estudio se observó que, aunque los resultados de la investigación sobre la fotodegradación de los colorantes en nanomateriales de carbono muestran una tendencia que aumenta, nos encontramos con que la mayoría de estas investigaciones se concentran principalmente en 3 países, siendo China el principal. Esto nos deja ver que, aunque la investigación de este tema es relevante en la actualidad, existe una brecha grande entre estos países y el resto, lo que debería llevarnos como comunidad científica a un mayor interés por el tema, ya que la contaminación ocasionada por estos colorantes representa un problema importante.

Por otro lado, al analizar la información recopilada nos encontramos con resultados alentadores que nos dejan ver que el azul de metileno y las tintas orgánicas en general pueden ser removidas y degradadas con el mecanismo planteado con una efectividad alta utilizando los nanotubos de carbono como fotocatalizadores, y que estos presentan ventajas sobre el uso de otros materiales.

## Bibliografía

1. Contaminación generada por colorantes de la industria textil. Accessed March 6, 2021. <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
2. Jaroniec M, Patrykiewicz A, Borówko M. Some Remarks on the Langmuir Adsorption Isotherm. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2017;260(1):221-224. doi:10.1515/zpch-1979-26036
3. Carriazo JG, Saavedra MJ, Molina MF. Propiedades adsorptivas de un carbon\textthreesuperiorn activado y determinacion\textthreesuperiorn de la ecuacion\textthreesuperiorn de Langmuir empleando materiales de bajo costo. *Educacion\textthreesuperiorn quimica*. 2010;21:224-229. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0187-893X2010000300007&nrm=iso](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2010000300007&nrm=iso)
4. Photocatalytic steady-state methylviologen oxidation in air-saturated TiO<sub>2</sub> aqueous suspension: Initial photonic efficiency and initial oxidation rate as a function of methylviologen concentration and light intensity | Request PDF. Accessed March 6, 2021. [https://www.researchgate.net/publication/257448971\\_Photocatalytic\\_steady-state\\_methylviologen\\_oxidation\\_in\\_air-saturated\\_TiO2\\_aqueous\\_suspension\\_Initial\\_photonic\\_efficiency\\_and\\_initial\\_oxidation\\_rate\\_as\\_a\\_function\\_of\\_methylviologen\\_concentration\\_and\\_light\\_intensity](https://www.researchgate.net/publication/257448971_Photocatalytic_steady-state_methylviologen_oxidation_in_air-saturated_TiO2_aqueous_suspension_Initial_photonic_efficiency_and_initial_oxidation_rate_as_a_function_of_methylviologen_concentration_and_light_intensity)
5. Torres DM, Sierra GA. Crecimiento de nanotubos de carbono sobre el mineral limonita como catalizador. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*. 1969;14(2):139-146. doi:10.25100/IYC.V14I2.2662

6. Marcano D. Introducción a la Química de los Colorantes. Published online 2018.
7. Booth AT, Melmer PD, Tribble B, Mehaffey JH, Tribble C. Methylene Blue for Vasoplegic Syndrome. *The Heart Surgery Forum*. 2017;20(5):234. doi:10.1532/HSF.1806
8. Islam MA, Ali I, Karim SMA, et al. Removal of dye from polluted water using novel nano manganese oxide-based materials. *Journal of Water Process Engineering*. 2019;32:100911. doi:10.1016/j.jwpe.2019.100911
9. Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. Accessed March 6, 2021. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1870-01952012000300002](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-01952012000300002)
10. La bibliometría: una herramienta eficaz para evaluar la actividad científica postgraduada. Accessed May 18, 2022. [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1727-897X2009000400011](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1727-897X2009000400011)
11. Química Orgánica Industrial. Accessed November 28, 2021. <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
12. Baird CS. Absorption of electromagnetic radiation. *Access Science*. Published online 2019. doi:10.1036/1097-8542.001600
13. Auxocromo – HiSoUR Arte Cultura Historia. Accessed November 28, 2021. <https://www.hisour.com/es/auxochrome-26500/>

14. Rafael Contreras R. El origen del color en la naturaleza. Una introducción a la química del color.
15. Dyes and their intermediates (Libro, 1977) [WorldCat.org]. Accessed May 23, 2021. <https://www.worldcat.org/title/dyes-and-their-intermediates/oclc/3425491>
16. Iannacone J, Alvariño L. AQUATIC ECOTOXICITY OF TWO DYES AND THREE ANTIPARASITICS OF IMPORTANCE IN AQUACULTURE ON EMPLOYING *Daphnia magna*. *Ecología Aplicada*. 2007;6(1).
17. Lyon F. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans VOLUME 99 Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures.*; 2010.
18. (PDF) Treatment of Textile Wastewater by Anaerobic and Aerobic Processes: A Denim Processing Plant Case. Accessed May 18, 2022. [https://www.researchgate.net/publication/342916898\\_Treatment\\_of\\_Textile\\_Wastewater\\_by\\_Anaerobic\\_and\\_Aerobic\\_Processes\\_A\\_Denim\\_Processing\\_Plant\\_Case](https://www.researchgate.net/publication/342916898_Treatment_of_Textile_Wastewater_by_Anaerobic_and_Aerobic_Processes_A_Denim_Processing_Plant_Case)
19. Hassan MM, Carr CM. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*. 2018;209:201-219.  
doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.06.043
20. Khan S, Malik A. Environmental and Health Effects of Textile Industry Wastewater. *Environmental Deterioration and Human Health: Natural and Anthropogenic Determinants*. 2014;9789400778900:55-71.  
doi:10.1007/978-94-007-7890-0\_4

21. Carmen Z, Daniela S. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. Published online February 24, 2012. doi:10.5772/32373
  
22. Adsorption Processes for Water Treatment - Samuel D. Faust, Osman M. Aly - Google Libros. Accessed November 28, 2021.  
<https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=LwUcBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=adsorption+process+in+water+treatment&ots=8Qdb8U2VvQ&sig=5jzwNKQ4130SC46vw3jynrL0ue4#v=onepage&q=adsorption%20process%20in%20water%20treatment&f=false>
  
23. Eduardo Ayala M, Peñuela Mesa G, Luis Montoya J. *Revista Facultad de Ingeniería-Procesos de Membranas Para El Tratamiento de Agua Residual Industrial Con Altas Cargas Del Colorante Amarillo Ácido* 23. Vol 38.; 2006.
  
24. Chen JP, Mou H, Wang LK, Matsuura T. Membrane Filtration. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Published online 2006:203-259. doi:10.1007/978-1-59745-029-4\_7
  
25. Cortijo-Herrera D. Desalcalinización del agua mediante intercambio iónico. *Ingeniería Industrial*. 2013;0(031):221-238. doi:10.26439/ING.IND2013.N031.24
  
26. Barrios-Ziolo LF, Gaviria-Restrepo LF, Agudelo EA, Cardona-Gallo SA. Technologies for the removal of dyes and pigments present in

- wastewater. A review. *DYNA (Colombia)*. 2015;82(191):118-126.  
doi:10.15446/dyna.v82n191.42924
27. Ozonization manual for water and wastewater treatment (Book) | OSTI.GOV. Accessed May 18, 2022. <https://www.osti.gov/biblio/6076939>
  28. Bautista P, Mohedano AF, Casas JA, Zazo JA, Rodriguez JJ. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2008;83(10):1323-1338. doi:10.1002/JCTB.1988
  29. Aguilar Muñoz ML, Durán Torres C. Química recreativa con agua oxigenada. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias - 2011, 8(Extra) pp 446-453*. 2011;8:446-453. Accessed November 28, 2021. <https://rodin.uca.es/handle/10498/14550>
  30. (PDF) El empleo del ultrasonido en el tratamiento de aguas residuales. Accessed November 28, 2021. [https://www.researchgate.net/publication/229083893\\_El\\_empleo\\_del\\_ultrasonido\\_en\\_el\\_tratamiento\\_de\\_aguas\\_residuales](https://www.researchgate.net/publication/229083893_El_empleo_del_ultrasonido_en_el_tratamiento_de_aguas_residuales)
  31. Song S, Song H, Li L, et al. A selective Au-ZnO/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst for oxidative coupling of methane to ethane with dioxygen. *Nature Catalysis*. Published online November 29, 2021. doi:10.1038/s41929-021-00708-9
  32. Capítulo 3. POTABILIZACIÓN DE AGUAS Tema 6. Coagulación y floculación CLARIFICACIÓN.

33. Eliminación del color en efluentes de la industria textil | Condorchem Envitech. Accessed November 28, 2021.  
<https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-para-la-eliminacion-del-color-en-aguas-residuales-de-la-industria-textil/>
34. Litter MI. *5 Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares*.
35. Dąbrowski A. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001;93(1-3):135-224. doi:10.1016/S0001-8686(00)00082-8
36. Adsorption Technology and Design - W John Thomas, FEng, Barry Crittenden - Google Libros. Accessed November 28, 2021.  
[https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=tXOqBBn8m-sC&oi=fnd&pg=PA7&dq=adsorption+process&ots=gacZ4Sf\\_JY&sig=P9w88D-bfoi4l14HfBYvMnx2Jwo#v=onepage&q=adsorption%20process&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=tXOqBBn8m-sC&oi=fnd&pg=PA7&dq=adsorption+process&ots=gacZ4Sf_JY&sig=P9w88D-bfoi4l14HfBYvMnx2Jwo#v=onepage&q=adsorption%20process&f=false)
37. Dąbrowski A. Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001;93(1-3):135-224. doi:10.1016/S0001-8686(00)00082-8
38. Sing KSW. Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998;76-77:3-11. doi:10.1016/S0001-8686(98)00038-4
39. (PDF) Identificación de las Variables Óptimas para la Obtención de Carbón Activado a partir del Precursor Guadua Angustifolia Kunth. Accessed May 19, 2022.  
[https://www.researchgate.net/publication/264119345\\_Identificacion\\_de\\_la](https://www.researchgate.net/publication/264119345_Identificacion_de_la)

s\_Variables\_Optimas\_para\_la\_Obtencion\_de\_Carbon\_Activado\_a\_partir  
\_del\_Precursor\_Guadua\_Angustifolia\_Kunth

40. Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*. 2017;2017.  
doi:10.1155/2017/3039817
41. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):2-10.  
doi:10.1016/J.CEJ.2009.09.013
42. Azizian S, Eris S, Wilson LD. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics*. 2018;513:99-104. doi:10.1016/J.CHEMPHYS.2018.06.022
43. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J Am Chem Soc*. 1916;38(11):2221-2295.  
doi:10.1021/JA02268A002/ASSET/JA02268A002.FP.PNG\_V03
44. Jnr MH, Spiff AI. Equilibrium Sorption Study of Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) Waste Biomass. *Acta Chim Slov*. 2005;52:174-181.
45. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc*. 1938;60(2):309-319.  
doi:10.1021/JA01269A023/ASSET/JA01269A023.FP.PNG\_V03
46. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):2-10.  
doi:10.1016/J.CEJ.2009.09.013

47. Bannov AG, Popov M v., Kurmashov PB. Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2020 142:1. 2020;142(1):349-370. doi:10.1007/S10973-020-09647-2
48. Valiev R. Nanomaterial advantage. *Nature* 2002 419:6910. 2002;419(6910):887-889. doi:10.1038/419887a
49. Saleh TA. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;20:101067. doi:10.1016/J.ETI.2020.101067
50. Sudha PN, Sangeetha K, Vijayalakshmi K, Barhoum A. Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*. Published online January 1, 2018:341-384. doi:10.1016/B978-0-323-51254-1.00012-9
51. Alonso-Núñez G. Nanoquímica: Ingeniería de Nanomateriales. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. 2008;1(1). doi:10.22201/CEIICH.24485691E.2008.1.53559
52. Kolahalam LA, Kasi Viswanath I v., Diwakar BS, Govindh B, Reddy V, Murthy YLN. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*. 2019;18:2182-2190. doi:10.1016/J.MATPR.2019.07.371
53. Colson P, Henrist C, Cloots R. Nanosphere lithography: A powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013. doi:10.1155/2013/948510

54. Tulinski M, Jurczyk M. Nanomaterials Synthesis Methods. *Metrology and Standardization of Nanotechnology*. Published online January 20, 2017:75-98. doi:10.1002/9783527800308.CH4
55. Mahan JE, E. J. Physical Vapor Deposition of Thin Films. *pvdt*. 2000;(2000):336. Accessed November 28, 2021. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2000pvdt.book.....M/abstract>
56. Carlsson JO, Martin PM. Chemical Vapor Deposition. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Published online January 1, 2010:314-363. doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7
57. Mackenzie JD, Bescher EP. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. *Accounts of Chemical Research*. 2007;40(9):810-818. doi:10.1021/AR7000149
58. Ando Y. Carbon nanotube: The inside story. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010;10(6):3726-3738. doi:10.1166/JNN.2010.2017
59. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC, Rao AM. Carbon Nanotubes. Published online 2000:331-379. doi:10.1007/978-94-011-4038-6\_9
60. Popov VN. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004;43(3):61-102. doi:10.1016/J.MSER.2003.10.001
61. Arora N, Sharma NN. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*. 2014;50:135-150. doi:10.1016/J.DIAMOND.2014.10.001

62. Chrzanowska J, Hoffman J, Małolepszy A, et al. Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength. *physica status solidi (b)*. 2015;252(8):1860-1867.  
doi:10.1002/PSSB.201451614
63. Kumar M, Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010;10(6):3739-3758.  
doi:10.1166/JNN.2010.2939
64. Novoselova IA, Oliinyk NF, Volkov S v., et al. Electrolytic synthesis of carbon nanotubes from carbon dioxide in molten salts and their characterization. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008;40(7):2231-2237.  
doi:10.1016/J.PHYSE.2007.10.069
65. Zaaba NI, Foo KL, Hashim U, Tan SJ, Liu WW, Voon CH. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*. 2017;184:469-477.  
doi:10.1016/J.PROENG.2017.04.118
66. Su DS, Chen XW. Natural Lavas as Catalysts for Efficient Production of Carbon Nanotubes and Nanofibers. *Angewandte Chemie*. 2007;119(11):1855-1856. doi:10.1002/ANGE.200604207
67. Ameta R, Solanki MS, Benjamin S, Ameta SC. Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Published online January 1, 2018:135-175.  
doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1

68. Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters - CROSBI.  
Accessed May 27, 2021. <https://www.bib.irb.hr/463479?rad=463479>
69. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238(5358):37-38.  
doi:10.1038/238037a0
70. Q G, C Z, Z M, Z R, H F, X Y. Heterogeneous Photocatalysis. Green Chemistry and Sustainable Technology. Published online 2016.
71. Yi H, Huang D, Qin L, et al. Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;239:408-424. doi:10.1016/J.APCATB.2018.07.068
72. La bibliometría: una herramienta eficaz para evaluar la actividad científica postgraduada. Accessed November 12, 2020.  
[http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1727-897X2009000400011](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1727-897X2009000400011)
73. Aria M, Cuccurullo C. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. *Journal of Informetrics*. 2017;11(4):959-975.  
doi:10.1016/J.JOI.2017.08.007
74. PubMed. Accessed May 19, 2022. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/>
75. RStudio | Open source & professional software for data science teams - RStudio. Accessed May 19, 2022. <https://www.rstudio.com/>

76. Aria M, Cuccurullo C. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. *Journal of Informetrics*. 2017;11(4):959-975.  
doi:10.1016/J.JOI.2017.08.007
77. Connected Papers | Find and explore academic papers. Accessed May 19, 2022. <https://www.connectedpapers.com/>
78. Google Académico. Accessed May 19, 2022.  
<https://scholar.google.es/schhp?hl=es>
79. Latinoamericana E, Latinoamericana De Sociedades F. CIMEL Ciencia e Investigación Médica. *Investigación Médica Estudiantil Latinoamericana*. 2011;16(1):52-62.
80. URBIZAGASTEGUI R. La ley de Lotka y la literatura de bibliometría. *Investigación Bibliotecológica: archivonomía, bibliotecología e información*. 1999;13(27). doi:10.22201/IIBI.0187358XP.1999.27.3913
81. Scigliano G, Scigliano GA. Methylene blue in covid-19. *Medical Hypotheses*. 2021;146. doi:10.1016/j.mehy.2020.110455
82. El mercado mundial y nacional del algodón | El Economista. Accessed June 11, 2021. <https://www.eleconomista.com.mx/opinion/El-mercado-mundial-y-nacional-del-algodon-20190826-0063.html>
83. Li Y, Du Q, Liu T, et al. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*. 2013;91(2):361-368.  
doi:10.1016/J.CHERD.2012.07.007

84. Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*. 2001;51(1):25-40. doi:10.1016/S0143-7208(01)00056-0
85. Yao Y, Xu F, Chen M, Xu Z, Zhu Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*. 2010;101(9):3040-3046. doi:10.1016/J.BIORTECH.2009.12.042
86. Liu CH, Li JJ, Zhang HL, Li BR, Guo Y. Structure dependent interaction between organic dyes and carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;313-314:9-12. doi:10.1016/J.COLSURFA.2007.04.062
87. Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann JM. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001;31(2):145-157. doi:10.1016/S0926-3373(00)00276-9
88. Lin A, Shen S, Wang J, Yan B. Reproduction Diversity of *Enteromorpha prolifera*. *Journal of Integrative Plant Biology*. 2008;50(5):622-629. doi:10.1111/J.1744-7909.2008.00647.X
89. Sun D, Zhang Z, Wang M, Wu Y. Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2013;2013(07):17-26. doi:10.4236/AJAC.2013.47A003
90. Meroufel B, Benali O, Benyahia M, Benmoussa Y, Zenasni MA. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian

- kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *J Mater Environ Sci.* 2013;4(3):482-491.
91. Klučáková M, Kluč K, Klučákov K, et al. Diffusion of dyes in polyelectrolyte-surfactant hydrogels. *RSC Advances.* 2022;12(21):13242-13250. doi:10.1039/D2RA02379B
  92. Bulut Y, Aydin H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination.* 2006;194(1-3):259-267. doi:10.1016/J.DESAL.2005.10.032
  93. Vadivelan V, Vasanth Kumar K. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2005;286(1):90-100. doi:10.1016/J.JCIS.2005.01.007
  94. Garg VK, Amita M, Kumar R, Gupta R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments.* 2004;63(3):243-250. doi:10.1016/J.DYEPIG.2004.03.005
  95. Bhattacharya KG, Sharma A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments.* 2005;65(1):51-59. doi:10.1016/J.DYEPIG.2004.06.016
  96. Gücek A, Şener S, Bilgen S, Mazmanci MA. Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2005;286(1):53-60. doi:10.1016/J.JCIS.2005.01.012

97. Banerjee S, Dastidar MG. Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics. *Bioresource Technology*. 2005;96(17):1919-1928.  
doi:10.1016/J.BIORTECH.2005.01.039
98. Wang S, Boyjoo Y, Choueib A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. *Chemosphere*. 2005;60(10):1401-1407. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.01.091
99. Legrouri K, Khouya E, Ezzine M, et al. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. *J Hazard Mater*. 2005;118(1-3):259-263.  
doi:10.1016/J.JHAZMAT.2004.11.004
100. William Kajjumba G, Emik S, Öngen A, Kurtulus Özcan H, Aydın S. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications*. Published online November 5, 2018. doi:10.5772/INTECHOPEN.80495
101. Tsai WT, Yang JM, Lai CW, Cheng YH, Lin CC, Yeh CW. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*. 2006;97(3):488-493.  
doi:10.1016/J.BIORTECH.2005.02.050
102. Barka N, Qourzal S, Assabbane A, Nounah A, Ait-Ichou Y. Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2011;15(3):263-267.  
doi:10.1016/J.JSCS.2010.10.002

103. Wu CH. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):93-100. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2006.09.083
104. Oz M, Lorke DE, Hasan M, Petroianu GA. Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Med Res Rev*. 2011;31(1):93-117. doi:10.1002/MED.20177
105. Guettaï N, Ait Amar H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. *Desalination*. 2005;185(1-3):439-448. doi:10.1016/J.DESAL.2005.04.049
106. Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*. 2008;9(1):82-84. doi:10.1016/J.CATCOM.2007.05.019
107. Savin II, Butnaru R. *Environmental Engineering and Management Journal*. Vol 7.
108. Lellis B, Fávares-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*. 2019;3(2):275-290. doi:10.1016/J.BIORI.2019.09.001
109. Krishna Moorthy A, Govindarajan Rathi B, Shukla SP, Kumar K, Shree Bharti V. Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2021;82:103552. doi:10.1016/j.etap.2020.103552

110. Kyzas GZ, Fu J, Matis KA. The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. *Materials*. 2013;6(11):5131. doi:10.3390/MA6115131
111. Yao Y, Xu F, Chen M, Xu Z, Zhu Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*. 2010;101(9):3040-3046. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.042
112. Hisaindee S, Meetani MA, Rauf MA. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2013;49:31-44. doi:10.1016/j.trac.2013.03.011
113. Salama A, Mohamed A, Aboamera NM, Osman TA, Khattab A. Photocatalytic degradation of organic dyes using composite nanofibers under UV irradiation. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2018;8(1-2):155-161. doi:10.1007/s13204-018-0660-9
114. Jakubus A, Godlewska K, Gromelski M, et al. The possibility to use multi-walled carbon nanotubes as a sorbent for dispersive solid phase extraction of selected pharmaceuticals and their metabolites: Effect of extraction condition. *Microchemical Journal*. 2019;146:1113-1125. doi:10.1016/J.MICROC.2019.02.051
115. Yu JG, Zhao XH, Yang H, et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*. 2014;482-483(1):241-251. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.129

116. Upadhyayula VKK, Deng S, Mitchell MC, Smith GB. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *Science of The Total Environment*. 2009;408(1):1-13.  
doi:10.1016/J.SCITOTENV.2009.09.027
117. Kim SW, Kim T, Kim YS, et al. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon N Y*. 2012;50(1):3-33. doi:10.1016/J.CARBON.2011.08.011
118. Francis AP, Devasena T. Toxicity of carbon nanotubes: A review. *Toxicology and Industrial Health*. 2018;34(3):200-210.  
doi:10.1177/0748233717747472
119. Li X, Zhao H, Quan X, Chen S, Zhang Y, Yu H. Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(1):407-415.  
doi:10.1016/J.JHAZMAT.2010.11.012
120. Machado FM, Bergmann CP, Fernandes THM, et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(3):1122-1131. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2011.06.020
121. Gong JL, Wang B, Zeng GM, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2-3):1517-1522. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.072
122. A facile approach to prepare porous cup-stacked carbon nanotube with high performance in adsorption of methylene blue - Buscar con Google.

Accessed May 23, 2022.

<https://www.google.com/search?q=A+facile+approach+to+prepare+porous+cup->

[stacked+carbon+nanostructure+with+high+performance+in+adsorption+of+methylene+blue&rlz=1C1UEAD\\_esMX989MX989&oeq=A+facile+approach+to+prepare+porous+cup-](https://www.google.com/search?q=A+facile+approach+to+prepare+porous+cup-stacked+carbon+nanostructure+with+high+performance+in+adsorption+of+methylene+blue&rlz=1C1UEAD_esMX989MX989&oeq=A+facile+approach+to+prepare+porous+cup-)

[stacked+carbon+nanostructure+with+high+performance+in+adsorption+of+methylene+blue&aqs=chrome..69i57j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=A+facile+approach+to+prepare+porous+cup-stacked+carbon+nanostructure+with+high+performance+in+adsorption+of+methylene+blue&aqs=chrome..69i57j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8)

123. Ramírez-Aparicio J, Samaniego-Benítez JE, Murillo-Tovar MA, Benítez-Benítez JL, Muñoz-Sandoval E, García-Betancourt ML. Removal and surface photocatalytic degradation of methylene blue on carbon nanostructures. *Diamond and Related Materials*. 2021;119:108544. doi:10.1016/J.DIAMOND.2021.108544

# Reconocimientos



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

a través del

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS



otorga la presente



*Constancia*

a:

**Dahiana Michelle Osorio Aguilar y  
María Luisa García Betancourt**

Por su participación en el Cartel Virtual titulado:

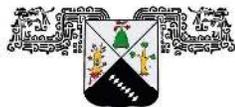
**“Análisis bibliométrico de la nanotecnología con nanotubos de  
carbono aplicada a la remoción de colorantes”**

En el marco de la celebración del 25 Aniversario del CIQ llevado a cabo en la modalidad virtual  
el 3 de mayo del 2021

**Por una humanidad culta  
una Universidad de excelencia**

Dr. Víctor Barba López

Encargado de Despacho la Dirección del CIQ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



## INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Control Escolar de Licenciatura



### VOTOS DE APROBATORIOS

Secretaria Ejecutiva del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.  
P r e s e n t e .

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **DAHIANA MICHELLE OSORIO AGUILAR** con número de matrícula **10002998** cuyo título es:

“Estudio bibliométrico de la degradación fotocatalítica del azul de metileno en nanotubos de carbono sintetizados con un catalizador natural”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA.**

Cuernavaca, Mor a 27 de abril de 2022

Atentamente  
Por una universidad culta

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

**DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ**  
**DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR**  
**DRA. MARÍA LUISA GARCÍA BETANCOURT**  
**DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA**  
**DR. HERBERT HÖPFL BACHNER**

**PRESIDENTE**  
**SECRETARIO**  
**VOCAL**  
**PRIMER SUPLENTE**  
**SEGUNDO SUPLENTE**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha:2022-04-28 11:54:47 | Firmante**

nfZNIycGXRYX7Aa9X959oHtUm3D8eRkkDjQ+82v/rVkaC+N6Wbc1mRQ9noZFzEYOioTKFIUcZrNgVLbDbHe+C7nX0h/MB+o0ymv/r4VX3OVemAGMq/HceGCcePIGlbMyZZEY RvFZjOxS7y/sCmzZg3kYclQds5fr/ZtF2+3s7kacGzSvdL3gnrcE/aKM2nohFq+aNuJ9knNrDoxC6VSPqC63xf+Bw5sPkUt4G2cvAX3FU3WFlarPJ1gC3ECGI+dJl8WXAUCTo0cs+6 92u7f/IsQ87I4V6s4TsXxRGI4gmEGXhpsaTBLpTqTTR8Kn+igCN8Tii1PL37Cr4qFc3QCw==

**JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2022-04-28 14:12:29 | Firmante**

DYPM7fG/C73wXjpijXoFZ3WxlIpsvs5eyqJah3DNZwdr4xfj1v0UaNHXgunw2k9fb+5Q4gMXSfC9KypRjTtohZ+ee4oyR7ADlyE4ofKV2ZSSlaDxp1SpycgTfsL4luTj3geCEmUqCWA P5x/IsRlhF7wRnVBNhntdycarxpIB5ErEm0Qlp3eW54hUppJp5l4zv1dPd+fPvRMPHz3AaqLsfOctMhJ74S68SH+3rb7ENcq+mYCoRn3KPphxoTxs5/dBrwGZJ9z2xQzphiGZ37aYIP YbxUvUreocr3daolgo5vWQykudiAgcTpTQSm4yg3PnNJRueE9bOgjhizgGWA==

**MARIA LUISA GARCIA BETANCOURT | Fecha:2022-04-28 14:30:33 | Firmante**

wa6wXge/mvIc8DwH3SIXpqZ3Ako1zYEVhqAOmRFyaoi9Hsva5tv4w4/Gywt7Zcrxaa5COsjp0cRkuyWLRfvszMe4K7c+YldbpLCXzWq+A2FTMu27hWBhe6qSWdGgyMUHQve xIP2aoaTGfcPGAM5vTyYL9SkZo2Ww2lyLIHWvY1A3SABEZ4vqTftL/QUxC/eTzZ0jDbZSKIt3uPa9bzfmF6W7la0cY7L8oqbkGsTI62sysZV/GafDecxj+69UzM2tVhjmClXwTIUAQF/ SP/C6ooh21EzX4U6T00Pcga2J4BxQLTUOSySk8QzSJaLfuHZC11VLNmmLV/IhromOB2uww==

**HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2022-05-12 14:39:33 | Firmante**

KHlajYAVXv0UvezRsqs82qWO/XYQK/Ctt0x/m3VA7COtEnWfSXGHDP41DeAG/lbmXrig5mm2Ksz7WnnUoiogktXKv9Q8eKR9f4E5vaOOIzcbr5ZfHOwnWAN9+0Do1EAkkZg0s hP1vK7YjxPHbz7fOqS4HOPelC7ZiX+By2smrlrbXcsDa9E8wb8HRKgp5davEFAPsWodR29xNK5LQUwkzSS/KUBD4rkrKK+NPEF1Y/X5HnfHh/y/Kg3ZIm6lxSPZzVDWVf05NgyA HqnorxdPDI/oueNkmBbgwuJ/HX5ZoSKmCMamPbG6nm73nM8hX5HA/rLyADenWqzcxidwL2g==

**HERBERT HOPFL BACHNER | Fecha:2022-05-27 10:44:24 | Firmante**

v+nkj10I/RQ783JTBujH6BJ0hOgzbkjRj9+IAFRhQKmnjVXIK5u1ot7ur/qseK+qXXb8+zvfm1ATKQs+DJakwhYas8qkcK+RAYx+1sruYOPJUEW4qEfnTP6L5Gjv2l4f7Uh0hM5Y 4iiMVvwXhNOAHqDMhCIM4/97e1LvB1OajjkcpPrQSoif3uDsmldPBpYzqML9bJu3gEbm2QH18KYRL7DPGv8dppvgJIDyQ/PxZeLNMI03EnT3c19NeWYL9l9b/AKlhbliAjR62g9W mUXV7l7gubdDtHbjbINRUa/TSyUQSgUY0mJjiQyx8VkeepxVWmUqBiqwluFyErIXg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



**WRBn8Vqov**

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/pYsAk6SF5G7z5JELjIMwfy06jmJe3V>

